

**Synthese und Reaktionen
von
tert.-butyl-substituierten
Pyriliumsalzen und von
2,4,6-Tri-tert.-butylphosphorin**

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Philipps-Universität zu Marburg

vorgelegt von

Wolfgang Mach
aus Königinhof

Marburg 1968

Fotodruck: Erich Mauersberger, Marburg

**Synthese und Reaktionen
von
tert.-butyl-substituierten
Pyrliumsalzen und von
2,4,6-Tri-tert.-butylphosphorin**



Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Philipps-Universität zu Marburg

vorgelegt von

Wolfgang Mach

aus Königinhof

Marburg 1968



Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Philipps-
Universität Marburg/Lahn als Dissertation angenommen
am: 28.10.1968

Tag der mündlichen Prüfung: 16.11.1968

Berichterstatter: Professor Dr. K. Dimroth

Mitberichterstatter: Professor Dr. W. Kirmse

INHALTSVERZEICHNIS

Seite

Einleitung

1. Kapitel

2. Kapitel

2.1. Abschnitt

2.2. Abschnitt

2.3. Abschnitt

2.4. Abschnitt

2.5. Abschnitt

2.6. Abschnitt

2.7. Abschnitt

2.8. Abschnitt

3. Kapitel

3.1. Abschnitt

3.2. Abschnitt

3.3. Abschnitt

3.4. Abschnitt

3.5. Abschnitt

3.6. Abschnitt

3.7. Abschnitt

3.8. Abschnitt

4. Kapitel

4.1. Abschnitt

4.2. Abschnitt

4.3. Abschnitt

4.4. Abschnitt

4.5. Abschnitt

4.6. Abschnitt

4.7. Abschnitt

4.8. Abschnitt



Digitized by the Internet Archive
in 2026

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
THEORETISCHER TEIL	1
Einleitung	1
I. Synthese des 2,4,6-Tri-tert.-butylpyrylium-tetrafluoroborats	3
1.0. Syntheseweg	3
1.1. 2,2,6,6-Tetramethyl-3-hepten-5-on	4
1.2. 5-Methoxy-2,2,6,6-tetramethyl-heptanon-3	6
1.3. 2,2,8,8-Tetramethyl-5-tert.-butyl-nonandion-3,7	9
1.4. 2,4,6-Tri-tert.-butylpyrylium-tetrafluoroborat	12
II. Synthese des 2,6-Di-tert.-butylpyrylium-tetrafluoroborats	15
2.0. Syntheseweg	15
2.1. 5-Methoxy-2,2-dimethylpentanon-3	16
2.2. 5,5'-Dimethoxy-2,2,4-trimethyl-pentanon-3	18
2.3. 2,2,8,8-Tetramethyl-nonandion-3,7	19
2.4. 2,6-Di-tert.-butylpyrylium-tetrafluoroborat	20
2.5. 1,3,5-Tri(Trimethylacetyl)cyclohexan	22
III. Cyclische Fünfring-Carboxoniumionen	26
3.1. 2,2,3-Trimethyl-5-tert.-butyl-2,3-dihydrofurylium-tetrafluoroborat	26
3.1.1. 2,2,3-Trimethyl-5-tert.-butyl-2,3-dihydrofuran	31
3.1.2. 2,2,5,6-Tetramethyl-5-heptenon-3	32
3.1.3. 2,2,5,6-Tetramethyl-6-heptenon-3	33
3.2. 2,2,3-Trimethyl-5-phenyl-2,3-dihydrofurylium-tetrafluoroborat	35

3.3. 2,2,3,3-Tetramethyl-5-tert.-butyl-2,3-dihydrofurylium-tetrafluoroborat	38
IV. Reaktionen des 2,4,6-Tri-tert.-butylpyrylium-tetrafluoroborats	39
4.1. 2,4,6-Tri-tert.-butylpyridin	39
4.2. 2,4,6-Tri-tert.-butylphosphorin	42
4.3. 3,5-Di-tert.-butyl-furan-2-yl-tert.-butylketon	48
4.4. 2,4,6-Tri-tert.-butyl-2-methoxy- α -pyran	49
4.5. Di(2,4,6-Tri-tert.-butyl- α -pyranyl)äther	51
4.6. 2,4,6-Tri-tert.-butyl-2-methyl- α -pyran	53
4.7. 2,4,6-Tri-tert.-butyl-2-methyl-3-H- α -pyranonium-tetrafluoroborat	54
4.8. 2,4,6-Tri-tert.-butyl-4-nitromethyl- γ -pyran	58
4.9. 2,2,8,8-Tetramethyl-5-tert.-butyl-4-nonen-dion-3,7	60
V. Reaktionen des 2,4,6-Tri-tert.-butyl-phosphorins	62
5.0. Vergleich zwischen 2,4,6-Tri-tert.-butylpyridin und 2,4,6-Tri-tert.-butylphosphorin	62
5.1. 2,4,6-Tri-tert.-butyl-2,4-cyclohexadien-1-sek.-phosphonsäure	65
5.2. 2,4,6-Tri-tert.-butyl-2,4-cyclohexadien-1-sek.-phosphonsäuremethylester	69
5.3. 2,4,6-Tri-tert.-butyl-4-hydroxy-2,5-cyclohexadien-1-sek.-phosphonsäure	72
5.4. 2,4,6-Tri-tert.-butyl-4-hydroxy-2,5-cyclohexadien-1-sek.-phosphonsäuremethylester	75
5.5. Bromierung des 2,4,6-Tri-tert.-butylphosphorins	80
5.6. 2,4,6-Tri-tert.-butyl-4-chlor-2,5-cyclohexadien-1-sek.-phosphonsäurechlorid	84
Zusammenfassung	86

	Seite
EXPERIMENTELLER TEIL	87
Beschreibung der Versuche	88
1.1. 2,2,6,6-Tetramethyl-4-heptenon-3 (<u>7</u>)	88
1.2. 5-Methoxy-2,2,6,6-tetramethyl-heptanon-3 (<u>6</u>)	89
1.3. 2,2,8,8-Tetramethyl-5-tert.-butyl-nonan- dion-3,7 (<u>8</u>)	89
1.4. 2,4,6-Tri-tert.-butylpyrylium-tetrafluoro- borat (<u>9</u>)	90
2.1. 5-Methoxy-2,2-dimethyl-pentanon-3 (<u>11</u>)	90
2.2. 5,5'-Dimethoxy-2,2-dimethyl-4-methyl-penta- non-3 (<u>12</u>)	91
2.3. Versuch zur Herstellung von 2,2,8,8-Tetra- methyl-nonandion-3,7 (<u>15</u>)	91
2.4. 2,4-Di-tert.-butylpyrylium-tetrafluoro- borat (<u>16</u>)	92
2.5. 1,3,5-Tri(Trimethylacetyl)cyclohexan (<u>13</u>)	93
3.1. 2,2,3-Trimethyl-5-tert.-butyl-2,3-dihydro- furylium-tetrafluoroborat (<u>24</u>)	94
3.1.1. 2,2,3-Trimethyl-5-tert.-butyl-2,3- dihydrofuran (<u>29</u>)	95
3.1.2. 2,2,5,6-Tetramethyl-5-heptenon-3 (<u>30</u>)	95
3.1.3. 2,2,5,6-Tetramethyl-6-heptenon-3 (<u>31</u>)	96
3.2. 2,2,3-Trimethyl-5-phenyl-2,3-dihydrofurylium- tetrafluoroborat (<u>33</u>)	96
3.3. 2,2,3,3-Tetramethyl-5-tert.-butyl-2,3-dihy- drofurylium-tetrafluoroborat (<u>34</u>)	96
4.1. 2,4,6-Tri-tert.-butylpyridin (<u>35</u>)	97
2,4,6-Tri-tert.-butylpyridinium-perbromid (<u>36</u>)	97
4.2. 2,4,6-Tri-tert.-butylphosphorin (<u>37</u>)	98
4.3. 3,5-Di-tert.-butyl-furan-2-yl-tert.-butyl- keton (<u>38</u>)	98

4.4. 2,4,6-Tri-tert.-butyl-2-methoxy- α -pyran (<u>39</u>)	99
4.5. Di(2,4,6-Tri-tert.-butyl- α -pyranyl)äther (<u>41</u>)	99
4.6. 2,4,6-Tri-tert.-butyl-2-methyl- α -pyran (<u>42</u>)	99
4.7. 2,4,6-Tri-tert.-butyl-2-methyl-3-H- α -pyranonium-tetrafluoroborat (<u>45</u>)	100
4.8. 2,4,6-Tri-tert.-butyl-4-nitromethyl- δ -pyran (<u>51</u>)	100
4.9. 2,2,8,8-Tetramethyl-5-tert.-butyl-4-nonen-dion-3,7 (<u>54</u>)	101
5.1. 2,4,6-Tri-tert.-butyl-2,4-cyclohexadien-1-sek.-phosphonsäure (<u>57</u>)	102
5.2. 2,4,6-Tri-tert.-butyl-2,4-cyclohexadien-1-sek.-phosphonsäure-methylester (<u>58</u>)	102
5.3. 2,4,6-Tri-tert.-butyl-4-hydroxy-2,5-cyclohexadien-1-sek.-phosphonsäure (<u>62</u>)	103
5.4. 2,4,6-Tri-tert.-butyl-4-hydroxy-2,5-cyclohexadien-1-sek.-phosphonsäure-methylester (<u>63</u>)	103
5.5. Bromierung des 2,4,6-Tri-tert.-butyl-phosphorins (<u>37</u>)	104
5.6. 2,4,6-Tri-tert.-butyl-4-chlor-2,5-cyclohexadien-1-sek.-phosphonsäurechlorid (<u>72</u>)	106
Literaturverzeichnis	108

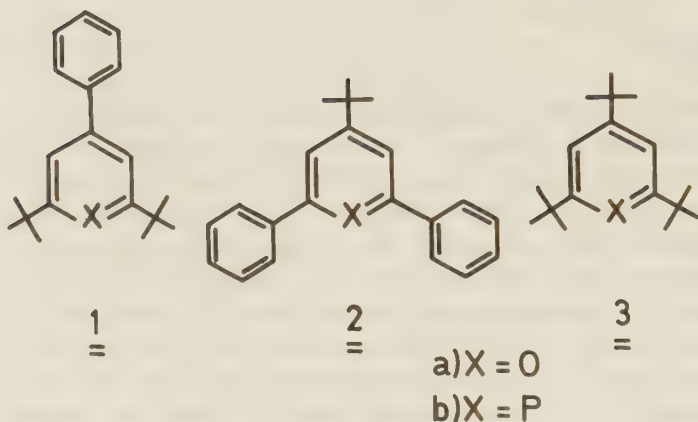
T H E O R E T I S C H E R T E I L

Einleitung

Durch die Synthese der Phosphamethincyanine war es K.Dimroth und P.Hoffmann¹⁾ 1966 erstmals gelungen, dreiwertigen Phosphor in ein konjugiertes C-C-Doppelbindungssystem einzubauen. Es war damit bewiesen, daß der Phosphor, obwohl ein Element der 3. Periode, analog zum Stickstoff, eine C-P-Doppelbindung bilden kann, wobei er wahrscheinlich ein p-Orbital zu einem delokalisierten π -Elektronensystem beisteuert. Dieses Ergebnis wurde von G.Märkl²⁾ durch die Herstellung von 2,4,6-Triphenylphosphorin bestätigt. K.Dimroth und N.Greif³⁾ haben mittlerweile eine Vielzahl von in 2,4 und 6-Stellung aromatisch substituierten Triarylphosphorinen synthetisiert und in Übereinstimmung mit G.Märkl festgestellt, daß sie in ihrem physikalischen Verhalten, besonders in ihrer Absorption im ultravioletten und infraroten Spektralbereich, den Pyridinen außerordentlich ähneln. Aus dieser Ähnlichkeit läßt sich schließen, daß das $2p_z$ -Orbital des Phosphors im Phosphorin voll in das aromatische π -Elektronensystem einbezogen ist.

Um die interessante Verbindungsklasse der Phosphorine näher studieren zu können, erschien es von Wichtigkeit, die aromatischen Substituenten durch aliphatische zu ersetzen, um so zu Molekülen zu kommen, die nur den Phosphorin-Heterocyclus als einziges aromatisches System enthalten. Entsprechende Versuche, verschiedene Trialkylpyryliumsalze in die Phosphorine überzuführen, brachten nicht das gewünschte Ergebnis. Wohl aber gelang es N.Greif³⁾, aus den phenyl- und tert.-butylsubstituierten Pyryliumsalzen 1a und 2a die Phosphorine 1b und 2b zu synthetisieren und somit in die Reihe aliphatisch

substituierter Phosphorine vorzustoßen.



Durch Umsetzung von 2,4,6-Tri-tert.-butylpyryliumsalz (3a) hoffte ich, das rein aliphatisch substituierte 2,4,6-Tri-tert.-butylphosphorin (3b) darstellen zu können. Dazu mußte ich zunächst eine Synthese für das bisher unbekannte 2,4,6-Tri-tert.-butylpyrylium-tetrafluoroborat (9) ausarbeiten. Es erschien zugleich interessant, die chemischen Reaktionen sowohl des Pyryliumsalzes 3a als auch des Phosphorins 3b kennenzulernen, denn tert.-Butylgruppen als Substituenten verleihen einer Molekel oft unerwartete physikalische und chemische Eigenschaften. Im Gegensatz zu Phenylgruppen sind tert.-Butylgruppen selbst an chemischen Reaktionen weitgehend unbeteiligt, beeinflussen aber das chemische Verhalten des Moleküls auf Grund ihrer Raumerfüllung wie auch durch ihre starke Elektronendonatorwirkung. Die physikalischen Eigenschaften einer tert.-Butylverbindung sollten sich wegen der hohen Symmetrie der tert.-Butylgruppe in gutem Kristallisationsvermögen und leichter Löslichkeit

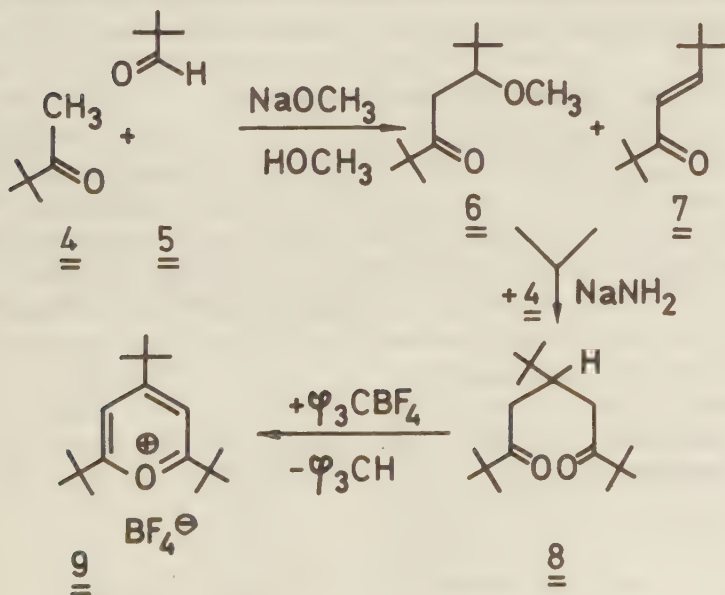
in lipophilen Lösungsmitteln bemerkbar machen. Besonders erfolgreich kann man spektroskopische Untersuchungsmethoden anwenden. Zum Beispiel zeigen tert.-Butylprotonen im NMR-Spektrum nur ein einziges scharfes Signal; im ultravioletten Spektralbereich haben tert.-Butylgruppen von 220 nm an keine Absorption mehr.

Die tert.-butyl-substituierten Verbindungen 3a und 3b sollten demnach einen tieferen Einblick in die Chemie der Pyrylium-salze und der Phosphorine gestatten.

I. Synthese von 2,4,6-Tri-tert.-butylpyrylium-tetrafluoroborat (9)

1.0. Syntheseweg

Die Synthese des 2,4,6-Tri-tert.-butylpyryliumsalzes (9) gelang mir über das 1,5-Diketon 8 auf dem folgenden Weg:



Alle anderen, vereinfachten Darstellungsweisen, mit denen man beispielsweise bequem Triphenylpyrylium-chloroferrate herstellen kann, versagten: Die Reaktion von doppeltmolarer Menge Keton 4, molarer Menge Aldehyd 5 und wasserfreiem Eisen(III)chlorid in Essigsäureanhydrid⁴⁾ und die Umsetzung molarer Mengen Keton 4 und α - β -ungesättigtes Keton 7 in Gegenwart von Eisen(III)chlorid und Acetanhydrid⁴⁾ liefern neben Ausgangsmaterial nicht definierbare Harze. Die von K.Vogel⁵⁾ zur Synthese verschiedener 2,4,6-Triphenylpyrylium-salze ausgearbeitete Methode, bei der zwei Mol α - β -ungesättigtes Keton mit einem Mol Keton in Gegenwart von ätherischer Tetrafluoroborsäure in Dimethoxyäthan kondensiert werden, verläuft bei den tert.-Butyl-Verbindungen 4 und 7 anders. Anstelle des Pyryliumsalzes 9 entsteht das auf Seite beschriebene Fünfring-Carboxoniumsalz 24.

Einer der Gründe für die geringe Reaktionsbereitschaft dürfte die mangelnde CH-Acidität des Pinakolons 4 sein. So benötigt man schon die äquivalente Menge Natriummethylat in Methanol, um die Aldolkondensation von Trimethylacetaldehyd 5 mit 4 zum ungesättigten Keton 7 (bzw. zu 6) zu erzwingen.

1.1. 2,2,6,6-Tetramethyl-3-hepten-5-on (7)

5, zugänglich durch Reaktion von tert.-Butylmagnesiumchlorid mit Ameisensäuremethylester in ätherischer Lösung bei -40°C ⁶⁾ reagiert mit 4 in knapp 67% Ausbeute zu einem Gemisch aus 5-Methoxy-2,2,6,6-tetramethyl-3-heptanon (6) und 2,2,6,6-Tetramethyl-3-hepten-5-on (7). 6 und 7 lassen sich durch Destillation nicht fraktionieren, beide destillieren zwischen $80-85^{\circ}$ bei 16 Torr. Um sie sauber zu trennen, habe ich einen Gaschromatographen benutzt.

Die Konstitution des α - β -ungesättigten Ketons 7 folgt aus dem NMR-Spektrum.

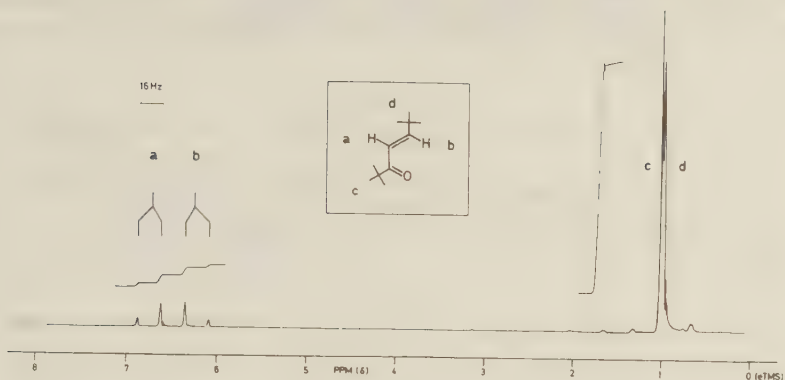


Abb. 1 NMR-Spektrum des 2,2,6,6-Tetramethyl-3-heptenon-5 in CCl_4

Die beiden Dubletts bei $\delta = 6,72 \text{ ppm}$ und $\delta = 6,25 \text{ ppm}$ rühren von den Vinylprotonen a und b her. Sie weisen AB-Charakter auf, und die Kopplungskonstante $J = 16 \text{ Hz}$ zeigt, daß die Reaktion stereospezifisch zum trans-substituierten 7 geführt hat. Das Signal der Tert.-butylprotonen c erscheint bei $\delta = 1,01 \text{ ppm}$, das der Protonen d bei $\delta = 0,99 \text{ ppm}$.

Im IR-Spektrum der Abbildung 2 deuten bereits die intensiven Absorptionen im Bereich der C=O- und C=C-Valenzschwingung, sowie die Lage dieser Banden auf eine Ketogruppe hin, die in Konjugation mit einer C=C-Doppelbindung steht. Auch die anderen Absorptionen stehen mit der Struktur 7 im Einklang:

1680 cm^{-1}	C=O-Valenzschwingung
1625 cm^{-1}	C=C-Valenzschwingung
2980 cm^{-1}	CH_3 -Valenzschwingung(asymmetrisch)
2880 cm^{-1}	CH_3 -Valenzschwingung(symmetrisch)
1460 cm^{-1} -1480 cm^{-1}	C-H-Deformationsschwingung (asymmetrisch)
1390 cm^{-1} 1370 cm^{-1}	C-H-Deformationsschwingung (symmetrisch)
1200 cm^{-1} 1220 cm^{-1}	C-C-Gerüstschiwingung

Für die tert.-Butylgruppen sind besonders die Banden bei 1390, 1370, 1200 und 1220 cm^{-1} charakteristisch.

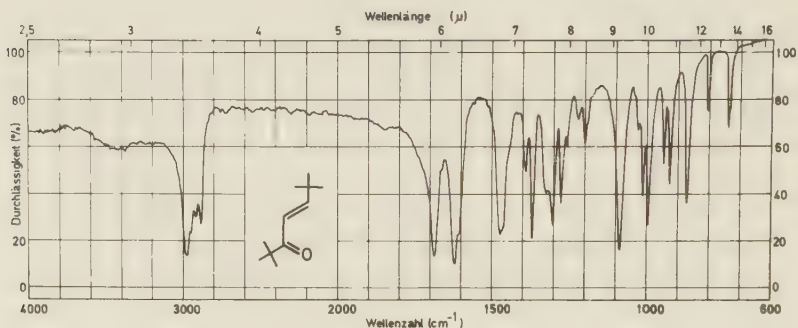


Abb.2 IR-Spektrum des 2,2,6,6-Tetramethyl-3-heptanon-5 in KBr

1.2. 5-Methoxy-2,2,6,6-tetramethyl-heptanon-3 (6)

Wie aus Abbildung 3 hervorgeht, ist im IR-Spektrum des Ketoäthers 6 die Ketobande nach 1725 cm^{-1} gerückt und die Doppelbindungsbande verschwunden. Dafür ist die für die Ätherbindung charakteristische asymmetrische C-O-C-Valenzschwingung bei 1120 cm^{-1} zu beobachten.

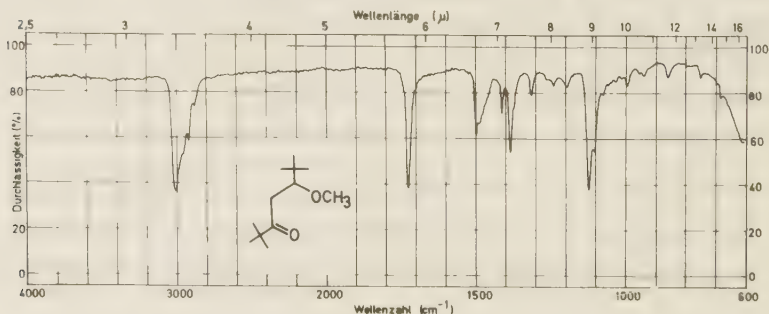


Abb.3 IR-Spektrum des 5-Methoxy-2,2,6,6-tetramethyl-heptanon-3 (Film)

Analysenergebnis und massenspektrometrisch ermitteltes Molgewicht $M = 217$ führen zur Summenformel $C_{12}H_{24}O_2$. Aus dem Kernresonanzspektrum geht die Struktur 6 hervor.



Abb.4 NMR-Spektrum des 5-Methoxy-2,2,6,6-tetramethylheptanon-3 in CCl_4

Das Spektrum in Abb.4 enthält die beiden verschiedenen Signale der tert.-Butylprotonen bei $\delta = -1,05$ ppm (e) und $\delta = -0,79$ ppm (f) sowie das Signal der $O-CH_3$ -Protonen (d) bei $\delta = -3,21$ ppm. Die Protonen a, b und c jedoch liefern ein ABX-Spektrum. Während man die Kopplungskonstante $J_{ab} = 17$ Hz aus dem Spektrum ablesen kann, war die Bestimmung der Kopplungskonstanten J_{ac} und J_{bc} nur durch Errechnen mit Hilfe eines Rechenprogrammes möglich.^{x)} Danach kann man den ABX-Teil des NMR-Spektrums befriedigend interpretieren, wenn $J_{ac} = 8,176$ Hz und $J_{bc} = 3,026$ Hz betragen. Tabelle 1 zeigt, daß sowohl die Lage der errechneten Linien 1-15 als auch ihre relativen Intensitäten mit den gemessenen gut übereinstimmen:

^{x)} Herrn Dr. F.Bär danke ich für die Durchführung des Rechenprogrammes.

Tabelle 1:

$\delta_a = 173,624 \text{ Hz}$	$J_{ac} = 8,176 \text{ Hz}$
$\delta_b = 151,973 \text{ Hz}$	$J_{bc} = 3,026 \text{ Hz}$
$\delta_c = 105,903 \text{ Hz}$	$J_{ab} = 16,549 \text{ Hz}$

Linie	gemessene Freq.	berechnete Freq.	rel. Intens.	rel. Intens.
	Hz	Hz	gemessen	berechnet
15	100,0	99,875	0,48	0,436
7	103,5	103,375	0,54	0,489
11	107,5	107,625	0,63	0,614
1	111,0	111,125	0,76	0,684
8		132,500		0,007
14	137,0	137,375	0,33	0,305
12	154,5	145,125	0,13	0,136
4	154,0	153,875	1,00	1,000
2	161,5	161,625	0,91	0,796
13	166,5	166,500	0,96	0,933
9	170,0	170,000	0,85	0,858
5	183,0	183,000	0,26	0,242
3	186,5	186,500	0,19	0,192

Mit diesem Ergebnis ist es möglich, die Konformation des Keto-äthers 6 festzulegen. Wenn man davon ausgeht, daß an den Kohlenstoffatomen 4 und 5 eine gestaffelte Konformation vorliegt, so ist die in Abb.5 in der Newman-Projektion dargestellte Möglichkeit die einzige, die den Kopplungskonstanten J_{ac} und J_{bc} gerecht wird. Denn es besteht bekanntlich eine Abhängigkeit zwischen der Kopplungskonstanten zweier benachbarter

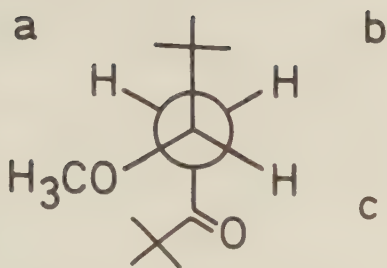


Abb.5

Protonen und dem Winkel, um den die zugehörige C-C-Bindung verdreht ist.⁹⁾ Beträgt der Winkel 0 oder 180°, so hat die Kopplungskonstante ihren Maximalwert, bei 90° durchläuft sie ein Minimum. Im Falle der betrachteten Struktur 6 beträgt der Winkel von Proton a zu Proton c etwa 180° und die Kopplungskonstante erreicht den großen Wert $J_{ac} = 8,2$ Hz. Der kleinere, ~60° betragende Winkel von Proton b zu Proton c führt zur Kopplungskonstanten $J_{bc} = 3,0$ Hz. Dieser Befund stimmt mit der allgemeinen Erkenntnis überein, daß sterisch anspruchsvolle Gruppen bestrebt sind, möglichst weit voneinander entfernte Positionen einzunehmen.

1.3. 2,2,8,8-Tetramethyl-5-tert.-butyl-nonandion-3,7 (8)

Die Michael-Addition des Ketons 4 an die vinyloge Doppelbindung des Ketons 7 ist gehemmt infolge der Raumerfüllung der tert.-Butylgruppen, sowie ihres starken Elektronendrucks auf das Doppelbindungssystem. Die Reaktion führt weder mit starken Stickstoffbasen, wie Triäthylamin und Pyridin, noch mit äquivalenten Mengen Natriummethylat oder Kaliumtert.-butylat zum gewünschten 1,5-Diketon 8. Auch durch Temperaturerhöhung läßt sich die Reaktion nicht erzwingen. In siedendem Dimethylsulf-oxid als Lösungsmittel und der äquivalenten Menge Natrium-methylat isoliert man bei 185° sublimierende weiße Nadeln,

deren IR-Spektrum zwar keine Doppelbindungsbande mehr enthält, bei denen es sich aber nicht um das 1,5-Diketon 8 handelt, sondern um das auf Seite 22 beschriebene 1,3,5-Tri(Trimethylacetyl)cyclohexan (13).

Erst die äquivalente Menge einer 30 % Suspension von Natriumamid in Benzol führt schließlich in 85 % Ausbeute zum 2,2,8,8-Tetramethyl-5-tert.-butyl-nonandion-3,7 (8). Seine Struktur wird bewiesen durch das Fehlen der Doppelbindungsbande im IR-Spektrum, das massenspektrometrisch ermittelte Molgewicht $M = 268$, das Analyseergebnis (Summenformel $C_{17}H_{32}O_2$) und das Kernresonanzspektrum.

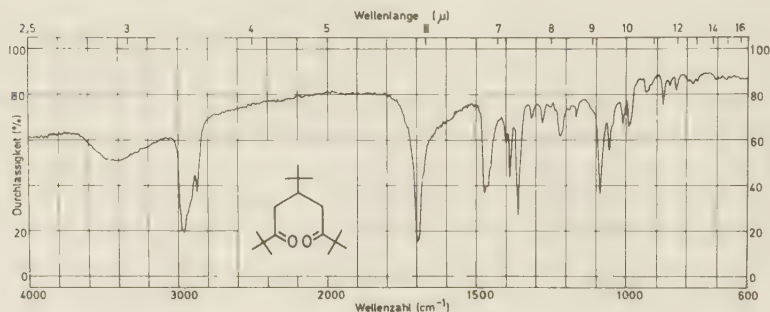


Abb.6 IR-Spektrum des 2,2,8,8-Tetramethyl-5-tert.-butyl-nonandion-3,7 in KBr

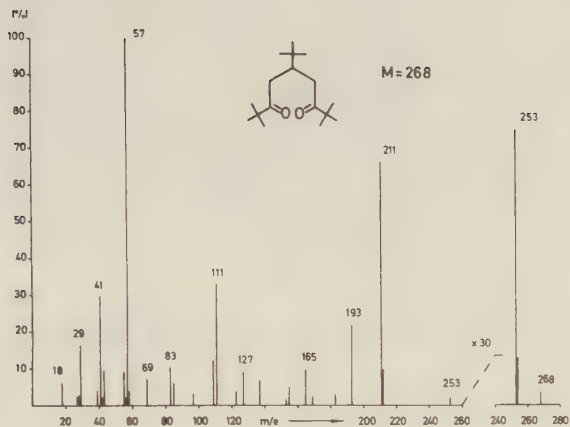


Abb.7 Massenspektrum des 2,2,8,8-Tetramethyl-5-tert.-butyl-nonandion-3,7

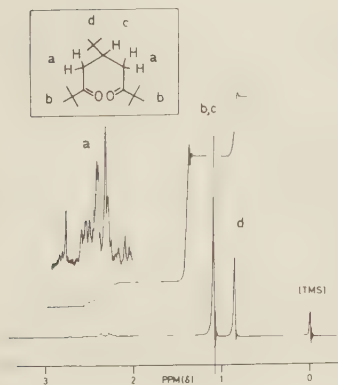


Abb.8 NMR-Spektrum des 2,2,8,8-Tetramethyl-5-tert.-butyl-nonandion-3,7 in CCl_4

Das Protonensignal der beiden identischen tert.-Butylgruppen b erscheint bei $\delta = -1,10$ ppm, das der tert.-Butylprotonen bei $\delta = -0,85$ ppm. Die Protonen a liefern das Multiplett zwischen $\delta = -2,0$ ppm und $\delta = -2,8$ ppm, ein A_2B_2 -Spektrum, welches durch zusätzliche Kopplung des Protons c kompliziert aufgespalten wird. Die Intensitäten des Integrgramms verhalten sich wie 19 : 8 : 4; das Signal des Protons c fällt also mit dem der tert.-Butylprotonen b zusammen. 8 entsteht nicht nur durch Michael-Addition aus 7, sondern auch aus dem Ketoäther 6. Dies vereinfacht die Synthese von 8, da man sich eine vorherige Trennung von 6 und 7 sparen kann.

1.4. 2,4,6-Tri-tert.-butylpyrylium-tetrafluoroborat (9)

Vom 1,5-Diketon 8 kommt man direkt zum 2,4,6-Tri-tert.-butylpyrylium-tetrafluoroborat (9), wenn man mit der äquivalenten Menge Triphenylcarbonium-tetrafluoroborat in Eisessig kocht. Die bei 216° schmelzenden Nadeln kristallisieren durch Zusatz von Äther und lassen sich aus Äthylenchlorid mit Äther umfällen. Die Konstitution ergibt sich aus dem Ergebnis der C,H-Verbrennungsanalyse und den spektroskopischen Messungen.

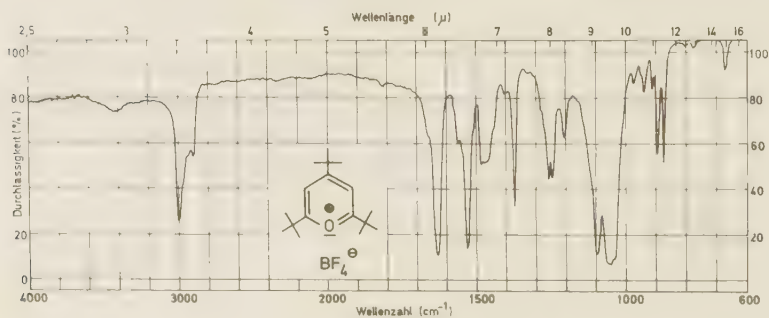


Abb.9 IR-Spektrum des 2,4,6-Tri-tert.-butylpyrylium-tetrafluoroborats in KBr

Das in Abb.9 gezeigte IR-Spektrum enthält neben den für tert.-Butylgruppen bekannten Absorptionen der C-H- und C-C-Schwingungen noch die für Pyryliumsalze typische Doppelbande im Bereich der C=O - und C=C -Schwingungen. Diese Doppelbande ist von A.T.Balaban¹⁰⁾ nach einem Näherungsverfahren berechnet und als aromatische C=C -Schwingung erkannt worden. Die Aufspaltung tritt ein, wenn ein Heteroatom in den Aromaten eingeführt wird, die Symmetrie D_{3h} durch C_{2v} ersetzt wird. Es lassen sich demnach die folgenden Banden zuordnen.

1630 cm^{-1}	C=C(O) - Valenzschwingung
1530 cm^{-1}	C=C(O) - Valenzschwingung
1020-1130 cm^{-1}	BF_4 -Absorption
897 cm^{-1} , 875 cm^{-1} ,	Für 2,4,6-Tri-tert.-butylsubstituierte Aromaten charakteristische Banden.
675 cm^{-1}	

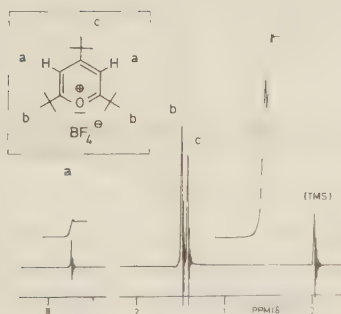


Abb.10 NMR-Spektrum des 2,4,6-Tri-tert.-butylpyryliumtetrafluoroborats in $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$

Das Signal der beiden aromatischen Protonen a bei $\delta = -7,78$ ppm, die Protonensignale der in 2- und 6-Stellung befindlichen tert.-Butylgruppen b bei $\delta = -1,51$ ppm und der tert.-Butylgruppe c in Stellung 4 bei $\delta = -1,47$ ppm verhalten sich in ihren In-

tensitäten wie 2 : 18 : 9. Aus der Lage der tert.-Butylprotonensignale ist ersichtlich, daß an den Kohlenstoffatomen 2 und 6 eine elektropositive Umgebung herrscht als am Kohlenstoffatom 4.

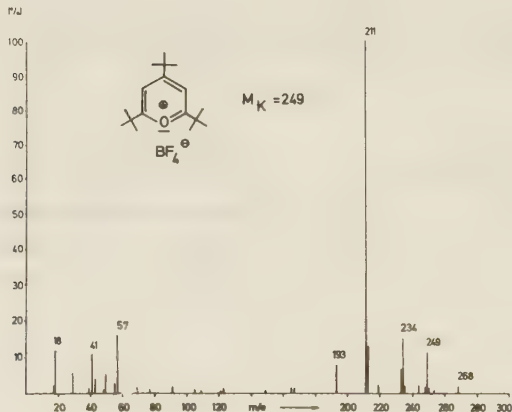


Abb.11 Massenspektrum des 2,4,6-Tri-tert.-butylpyrylium-tetrafluoroborats

Im Massenspektrum des Pyryliumsalzes 9 erscheint die größte Masse bei 268 und ist einem Fragment zuzuordnen, welches aus dem Pyryliumkation und einem Fluoratom des Bortetrafluoridanions entstanden ist. Abspaltung eines Fluors führt schließlich zur Masse des Pyryliumkations $M_K = 249$. Der intensivste Peak jedoch tritt bei der Masse 211 auf, die wahrscheinlich aus dem fluorierten Pyryliumkation durch Abstraktion einer tert.-Butylgruppe der Masse 57 hervorgegangen ist.

In Abb.12 ist das UV-Spektrum des Pyryliumsalzes 9 wiedergegeben. Das Absorptionsmaximum liegt bei $\lambda_{\max} = 290 \text{ nm}$ mit der Extinktion $\epsilon_{\max} = 7850$ und eine kürzerwellige Absorption bei $\lambda = 240 \text{ nm}$ und der Extinktion $\epsilon = 2670$.

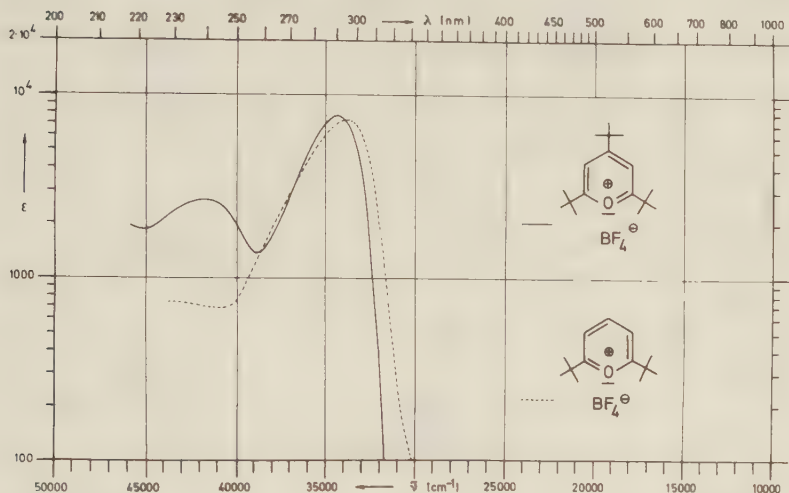
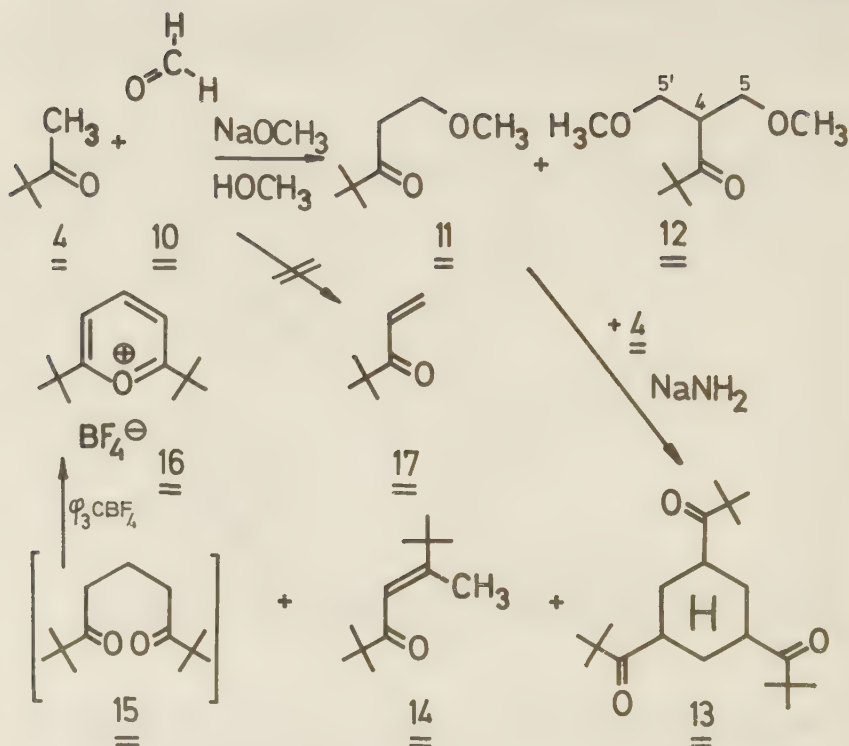


Abb.12 UV-Spektrum des 2,4,6-Tri-tert.-butylpyrylium-tetrafluoroborats und des 2,6-Di-tert.-butylpyrylium-tetrafluoroborats in Methanol

II. Synthese von 2,6-Di-tert.-butylpyrylium-tetrafluoroborat (16)

2.0. Syntheseweg

Auch das ebenfalls noch unbekannte 2,6-Di-tert.-butylpyrylium-bortetrafluorid (16) liess sich auf dem im folgenden Formelschema gezeigten Weg darstellen.



2.1. 5-Methoxy-2,2-dimethylpentanon-3 (11)

Kondensiert man molare Mengen 4 und 10 in einer äquivalenten 10 % Natriummethylatlösung, so erhält man als Reaktionsprodukt ein farbloses Öl, welches man durch Destillation oder gaschromatographisch in zwei Komponenten zerlegen kann. Die bei 15 Torr und 66-68° destillierende Fraktion enthält 5-Methoxy-2,2-dimethylpentanon-3 (11); anschließend destilliert von 88° bis 90° das 5,5-Dimethoxy-2,2,4-trimethylpentanon-3 (12). Die Ausbeuten betragen 31 und 33 %. Ein α - β ungesättigtes

Keton, (tert.-Butylvinylketon (17)) entsteht im Gegensatz zur Reaktion von 4 und 5 nicht.
Die Struktur des Ketoäthers 11 ist durch das Kernresonanzspektrum gesichert.

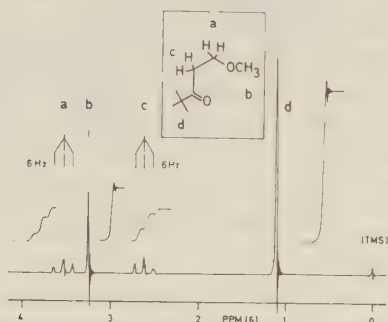


Abb.13 NMR-Spektrum des 5-Methoxy-2,2-dimethylpentanon-3 in CCl_4

Das Triplet bei $\delta = - 3,53$ ppm ist den Protonen a zuzuordnen, das Triplet bei $\delta = - 2,62$ ppm den Protonen c. a und c koppeln miteinander, die Kopplungskonstante beträgt $J = 6$ Hz. Der Wert ist mit einem kleinen Fehler behaftet, da die Triplette selbst nochmals geringfügig aufgespalten sind. Die Protonen a und c stellen also keinen reinen A_2X_2 -Fall dar, sondern zeigen bereits einen Übergang zum A_2B_2 -System. Die Protonensignale der Methoxygruppe b liegen bei $\delta = - 3,24$ ppm, und die der tert.-Butylgruppe d bei $\delta = - 1,10$ ppm.

Das IR-Spektrum in Abb.14 steht mit der breiten Absorption der C-H-Valenzschwingung zwischen 2850 und 3000 cm^{-1} , der Keto- bande bei 1710 cm^{-1} und der Ätherbande bei 1125 cm^{-1} mit der Struktur 11 im Einklang. Die Absorption der tert.-Butylgruppe bei 1370 und 1390 cm^{-1} ist noch mit anderen C-H-Schwingungen überlagert.

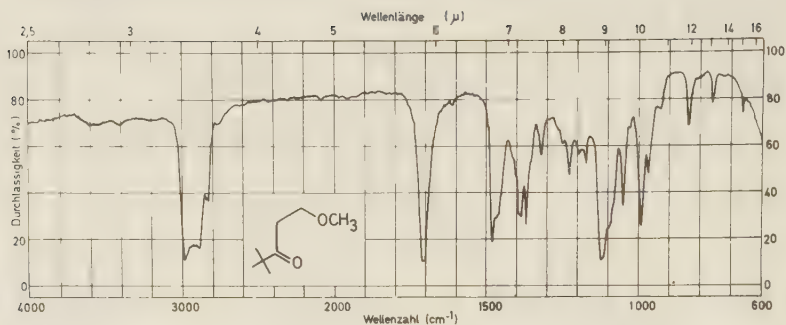


Abb. 14 IR-Spektrum des 5-Methoxy-2,2-Dimethyl-pentan-3 (Film)

2.2. 5,5'-Dimethoxy-2,2,4-trimethyl-pentan-3 (12)

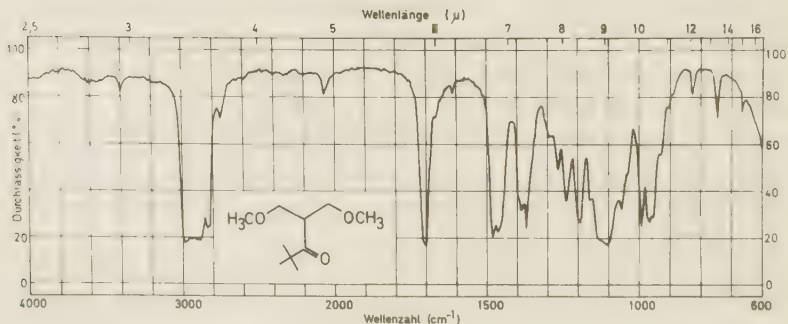


Abb. 15 IR-Spektrum des 5,5'-Dimethoxy-2,2,4-trimethyl-pentan-3 (Film)

Gegenüber dem IR-Spektrum der Abb.14 haben sich im IR-Spektrum Dimethoxyketons 12 in Abb.15 die C-H-Absorptionen bei den Frequenzen $2820 - 3000 \text{ cm}^{-1}$, 1480 cm^{-1} , 1640 cm^{-1} , 1385 cm^{-1} und 1370 cm^{-1} , sowie die Absorption der Äthergruppe um 1120 cm^{-1} wesentlich verbreitert. Dies spricht für die doppelte Ätherfunktion im Molekül. Die Struktur 12 erteile ich ihm auf Grund des Kernresonanzspektrums und der Summenformel $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_3$, die ich aus dem Ergebnis der C,H-Analyse und dem massenspektrometrisch bestimmten Molgewicht $M = 188$ ermittelt habe. Das Kernresonanzspektrum besteht aus zwei Linien und einem Multipllett. Bei $\delta = -1,12 \text{ ppm}$ erscheint das Signal der tert.-Butylprotonen mit der Intensität 9 und bei $\delta = -3,26 \text{ ppm}$ das Methoxyprotonensignal. Das Multipllett bei $\delta = -3,40 \text{ ppm}$ fällt zum Teil mit dem Methoxyprotonensignal zusammen. Seine Intensität beträgt einschließlich diesem Signal 11 und ist auf komplizierte Kopplungen der Protonen an den Kohlenstoffatomen 4,5 und 5' zurückzuführen.

2.3. 2,2,8,8-Tetramethyl-nonandion-3,7 (15)

Analog zur Synthese von 8 habe ich 11 mit 4 und der äquivalenten Menge Natriumamid-Suspension in Benzol umgesetzt. Nach dem Aufarbeiten erhielt ich ein teils kristallines teils öliges Produkt. Die säulenchromatographische Trennung liefert 8,5 % weiße bei 185° sublimierende Nadeln und 56 % farbloses bei 102° und 16 mm Druck destillierendes Öl. Bei der kristallinen Substanz handelt es sich, wie die spektroskopischen Messungen gezeigt haben, um das 1,3,5-Tri(Trimethylacetyl)cyclohexan (13), bei dem farblosen Öl um das 2,2,5,6,6-Pentamethyl-hepten-4-on-3 (14). IR- und NMR-Spektrum des Öls waren mit denen des durch Kondensation des Pinakolons (4) allein, in Gegenwart von Natriumamid hergestellten 2,2,5,6,6-Pentamethyl-hepten-4-on-3 (14) identisch.¹¹⁾ Die Reaktion, die das 2,2,8,8-Tetramethyl-nonandion-3,7 hat liefern sollen, verläuft also einerseits unter Selbstkondensation des 4 zu 14 und andererseits unter Bildung des Cyclo-

hexanderivates 13 aus 11. Das 1,5-Diketon 15 ist bei der Säulenchromatographie nicht zu isolieren. Es ist aber entstanden, entsprechend der Reaktion des Ketoäthers 6 mit 4. Setzt man nämlich das Reaktionsprodukt, ohne es in die Komponenten zerlegt zu haben, mit einem Überschuß an Triphenylcarbonium-tetrafluorborat in Eisessig um, so gelangt man in 3,8 % Ausbeute, bezogen auf den Ketoäther 11, zum 2,6-Di-tert.-butylpyrylium-tetrafluorborat (16). Das ölige Reaktionsprodukt enthält also neben 13 und 14 noch etwa 4 % 1,5-Diketon 15.

2.4. 2,6-Di-tert.-butyl-pyrylium-tetrafluorborat (16)

Die bei 181° unter Zersetzung schmelzenden grauweißen Kristalle des 2,6-Di-tert.-butyl-pyrylium-tetrafluorborats (16) lassen sich aus Äthylenchlorid mit Äther umfällen. Die Struktur wird durch das Analysenergebnis, Kernresonanzspektrum und IR-Spektrum bestätigt.

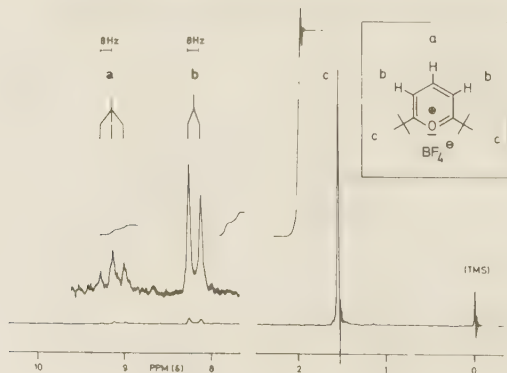


Abb.16 NMR-Spektrum des 2,6-Di-tert.-butylpyrylium-tetrafluorborats in $C_2H_4Cl_2$

Das Kernresonanzspektrum ist eindeutig: Das Proton a am Kohlenstoffatom 4 koppelt mit den beiden benachbarten äqui-

valenten Protonen b zu einem Triplet bei $\delta = -9,22$ ppm mit $J = 8$ Hz. Das Dublett der Protonen b ist gegenüber dem Signal des Proton a um 1,04 ppm nach stärkerem Feld ($\delta = -8,18$ ppm) verschoben. Am Kohlenstoffatom 4 herrscht demnach eine elektropositivere Umgebung als an den Kohlenstoffatomen 3 und 5; Dem Perylum Salz muß man also einen hohen Anteil an Carboniumionen-Struktur zuschreiben.

Die beiden tert.-Butylgruppen in 2- und 6-Stellung sind identisch, ihr Protonenresonanzsignal erscheint als Singulett bei $\delta = -1,57$ ppm.

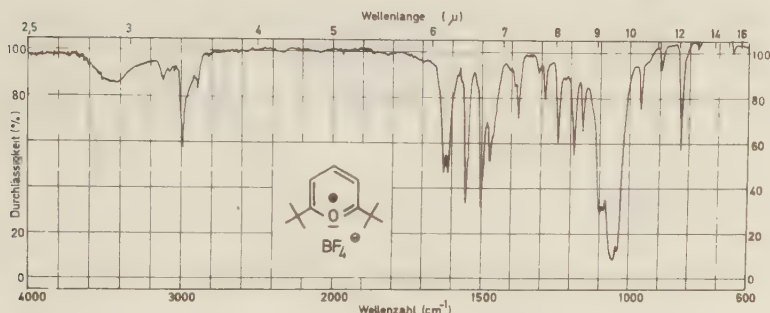
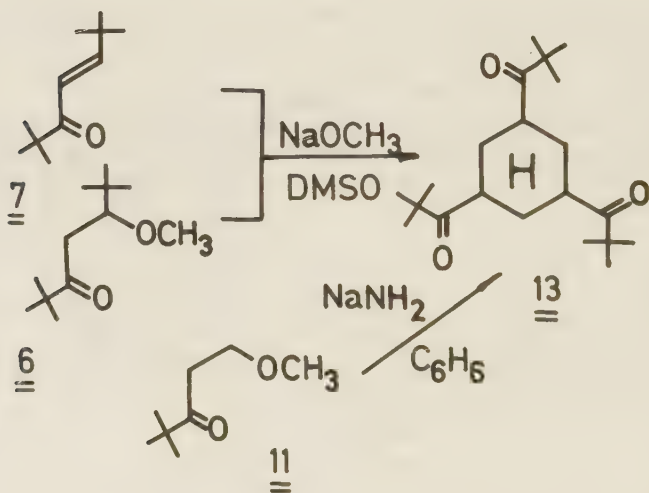


Abb.17 IR-Spektrum des 2,6-Di-tert.-butylpyrylium-tetrafluoroborats in KBr

Im IR-Spektrum erkennt man neben der asymmetrischen und symmetrischen C-H-Valenzschwingung der tert.-Butylsubstituenten bei 2995 cm^{-1} und 2890 cm^{-1} die aromatische C-H-Valenzschwingung bei 3120 cm^{-1} . Die kurzwellige aromatische C=C-Schwingung spaltet zu einer Doppelbande bei 1612 cm^{-1} und 1626 cm^{-1} auf. Die stärkste Absorption ist die des BF_4^- -Anions zwischen 1020 und 1110 cm^{-1} .

2.5. 1,3,5-Tri(Trimethylacetyl)cyclohexan (13)

Das 1,3,5-Tri(Trimethylacetyl)cyclohexan (13) habe ich erhalten sowohl aus dem α - β -ungesättigten Keton 7 und dem Ketoäther 6 mit der äquimolaren Menge Natriummethylat durch Erhitzen auf 180° in Dimethylsulfoxid als Lösungsmittel, als auch das dem Ketoäther 11 durch Reaktion mit der äquimolaren Menge Natriumamid in Benzol. Die Ausbeuten betragen 4,5 bzw. 8,5 %.



Die weißen, durch Sublimation ab 185° sauber abzutrennenden Nadeln liefern im IR-Bereich, wie in Abb.18 gezeigt, ein relativ bandenarmes Absorptionsspektrum, woraus auf eine hochsymmetrische Struktur geschlossen werden kann. Neben den tert.-Butylabsorptionen sind noch andere C-H- und C-C-Banden im Spektrum vertreten. Stark ausgeprägt ist die Carbonylbande bei 1680 cm^{-1} .

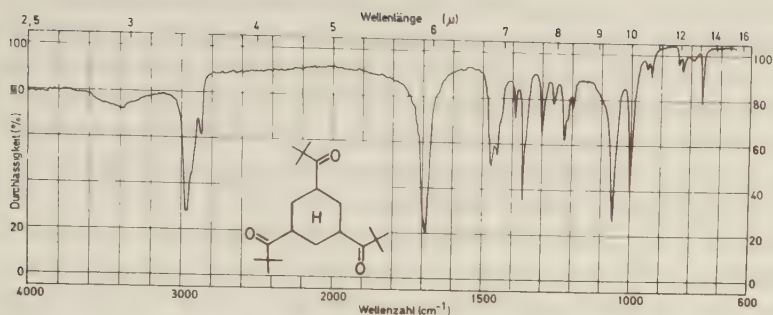


Abb.18 IR-Spektrum des 1,3,5-Tri(trimethylacetyl)cyclohexans in KBr

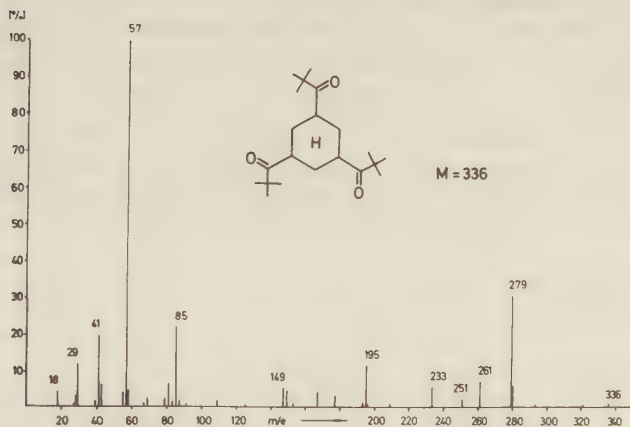


Abb.19 Massenspektrum des 1,3,5-Tri(trimethylacetyl)cyclohexans

Eine wesentliche Hilfe bei der Strukturaufklärung bietet das in Bild 19 abgebildete Massenspektrum. Aus dem Molekulargewicht $M = 336$ kommt man zusammen mit dem Analysenergebnis zur Summenformel $C_{21}H_{36}O_3$. Außerdem gibt die Molekel leicht eine tert.-Butylgruppe der Masse 57 ab. Dieses tert.-Butylation ist zugleich der 100%-Peak des Spektrums. Der Massenpeak 279 ist dem Molekülteil zuzuordnen, der durch Abgabe einer tert.-Butylgruppe entstanden ist. Weiterhin ist die Masse $M = 85$, die vom Trimethylacetylkation herrührt, im Spektrum zu finden, ebenso das Bruchstück, mit dem um 85 verringerten Molekulargewicht bei 251. Die Molekel enthält also tert.-Butyl- und Trimethylacetylgruppen.

Endgültige Klärung führt das NMR-Spektrum, in Abb.20 dargestellt, herbei. Danach sind im Molekül drei verschiedene Arten von Protonen enthalten, deren Intensitäten sich wie 1 : 3 : 9 verhalten. Das scharfe Signal bei $\delta = - 1,12$ ppm ist tert.-Butylprotonen zuzuordnen, während die Multipletts zwischen $\delta = - 1,3$ ppm und $\delta = - 2,0$ ppm und zwischen $\delta = - 2,5$ ppm und $\delta = - 3,2$ ppm typisch sind für die Cyclohexan-Ringprotonen¹²⁾¹³⁾.

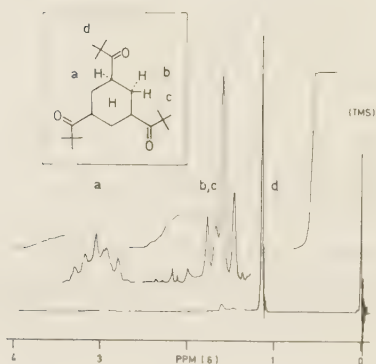
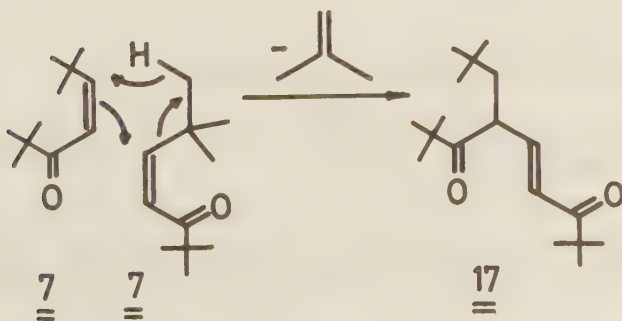


Abb.20 NMR-Spektrum des
1,3,5-Tri(Trimethyl-
acetyl)cyclohexans
in $CDCl_3$

Den weißen Nadeln kommt somit die Struktur des 1,3,5-Tri(Tri-methylacetyl)cyclohexans (13) zu. Wegen der großen Substi-tuenten ist auch anzunehmen, daß die Sesselform vorliegt und die Trimethylacetylgruppen in äquatorialer Stellung stehen. Diese Konformation macht es auch verständlich, weshalb die Ringprotonen im NMR-Spektrum komplizierte Multipletts lie-fern. Während die Ringprotonen a im X-Teil eines AA'BB'X-Spek-trums erscheinen, ergeben die Protonen b und c den AB-Teil eines ABX₂-Spektrums. Führt man die NMR-Messung in Trifluor-essigsäure als Lösungsmittel aus, so zeigt sich, daß infolge Protonierung der Carbonylsauerstoffatome das Protonensignal a um 0,3 ppm nach niedrigerem Feld rückt. Dieser Wert reicht aber nicht aus, um die Protonensignale a, b und c in ein we-niger kompliziertes Spektrum überzuführen.

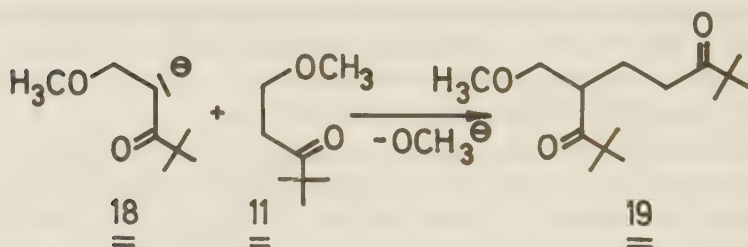
Zur Bildung des Cyclohexan-Derivates 13, bei der im Falle der Umsetzung von 7 Isobutylen und bei 11 Methylalkohol abge-spalten werden sollte, werden folgende Mechanismen vorge-schlagen.

1) Die Dimerisierung zweier Moleküle 7 ist begleitet von der Abspaltung einer an der Doppelbindung stehenden tert.-Butyl-gruppe und der Übertragung eines Hydridions, wobei ein cycli-scher Übergangszustand durchlaufen werden kann.



Die Addition eines zweiten 7 verläuft analog, danach spaltet ein drittes Isobutylen-Molekül ab, und gleichzeitig erfolgt der Ringschluß.

2) Bei der Reaktion des 11 in stark basischem Milieu muß man zunächst die Ablösung eines Protons in α -Stellung zum Carbonylkohlenstoff annehmen. Das Anion 18 substituiert darauf die Methylatgruppe am Kohlenstoffatom 5 eines zweiten Moleküls 11.



In dieser Weise reagiert noch ein drittes Molekül 11, und der sich anschließende letzte Schritt erfolgt wiederum intramolekular.

Nähere Beweise für die hier diskutierten Reaktionswege liegen allerdings noch nicht vor.

III. Cyclische Fünfring-Carboxoniumionen

3.1. 2,2,3-Trimethyl-5-tert.-butyl-2,3-dihydrofurylium-tetrafluoroborat (24)¹⁴⁾

Läßt man 50 %-ige ätherische, wasserfreie Tetrafluoroborsäure auf 2,2,6,6-Tetramethyl-3-hepten-5-on (7) einwirken, so gelingt es, durch Ausfällen mit Äther ein stabiles, neuartiges,

cyclisches Carboxoniumsalz 24 in kristalliner Form zu isolieren. Es schmilzt bei 190° unter Zersetzung im zugeschmolzenen Röhrchen und ist mehrere Tage bei Zimmertemperatur haltbar, erst nach Wochen tritt Gelbfärbung ein. Die Substanz kann aber wie ein Perylumsalz durch Umfällen aus Äthylenchlorid mit Äther wieder gereinigt werden.

Die Konstitution des Kations folgt aus dem Analysenergebnis seines Tetrafluoroborats, dem Massenspektrum, dem Kernresonanzspektrum und seinem chemischen Verhalten.

Das Kernresonanzspektrum ist in Abb.21 wiedergegeben. Es enthält bei $\delta = -3,27$ ppm den AB-Teil eines ABX-Spektrums, der von den Protonen a und b hervorgerufen wird. Vom Proton c rührt der X-Teil des Spektrums her, der aber noch dadurch kompliziert wird, daß das Proton c mit den Protonen g der Methylgruppe koppelt. Das resultierende Multipllett liegt bei $\delta = -2,25$ ppm. Die Methylprotonen g koppeln mit c mit $J = 7$ Hz zu einem Dublett bei $\delta = -0,62$ ppm. Die Methylprotonen e und d liefern zwei verschiedene Signale bei $\delta = -1,32$ ppm und $\delta = -1,08$ ppm. Die unterschiedliche chemische

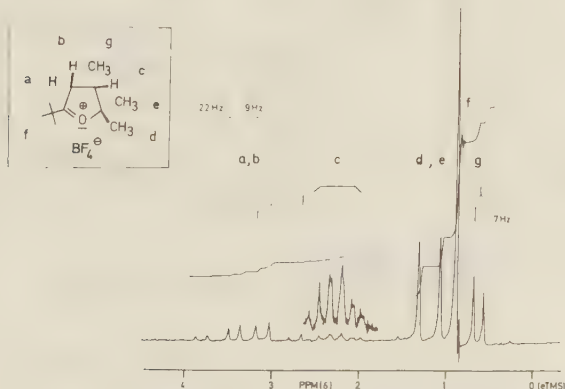


Abb.21 NMR-Spektrum des 2,2,3-Trimethyl-5-tert.-butyl-2,3-dihydrofurylium-tetrafluoroborats in flüssigem SO_2 bei -30°C .

Verschiebung ist mit der magnetisch nicht gleichartigen Umgebung der Protonen e und d zu erklären.

Wie aus Abb.22 hervorgeht, ist die Methylgruppe e der Methylgruppe g benachbart, die Methylgruppe d dagegen dem Proton c. Das stärkste Signal ist das der tert.-Butylprotonen f bei $\delta = -0,90$ ppm.

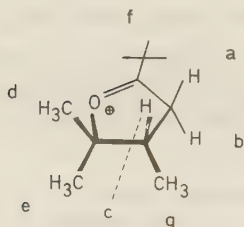


Abb.22

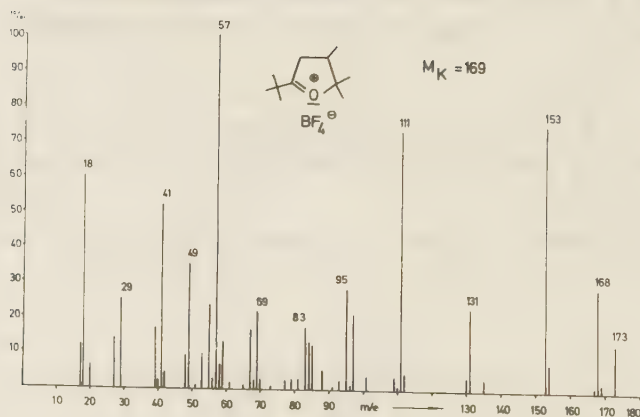
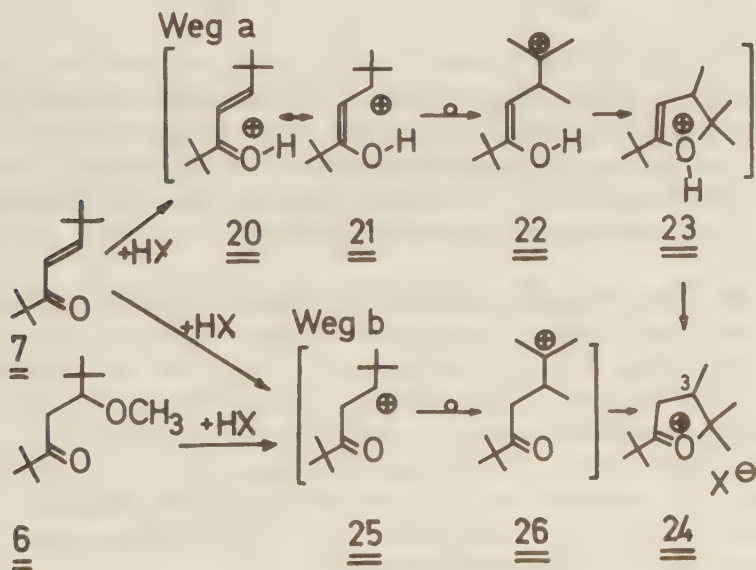


Abb.23 Massenspektrum des 2,2,3-Trimethyl-5-tert.-butyl-2,3-dihydrofurylium-tetrafluoroborats

Im Massenspektrum des Fluoroborats 24 der Abb.23 findet man die größte Masse bei 173, entstanden aus dem einfach fluoriertem Kation mit der Masse 188 (vgl. hierzu S.14) durch Abgabe einer Methylgruppe. Die Abspaltung von HF führt zur Masse 168; daraus wird wieder eine Methylgruppe abgegeben, und es entsteht die Masse 153. Ablösung der tert.-Butylgruppe, deren Kation den 100 % Peak bildet, führt, wenn sie vom fluorierten Kation aus erfolgt, zur Masse 131. Wenn eine tert.-Butylgruppe dem Fragment der Masse 168 verlorenggeht, entsteht die Masse 111.

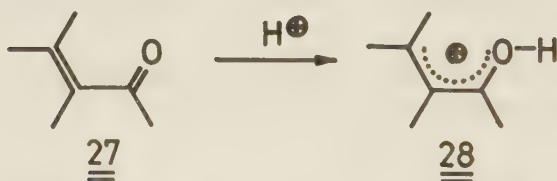
Zur Bildung des Kations 24 lassen sich zwei verschiedene Mechanismen diskutieren:



Weg a: Der Carbonylsauerstoff wird protoniert, die mesomere Form 21 des entstandenen Hydroxyallylkations 20 reagiert unter intramolekularer Methylgruppenwanderung zu

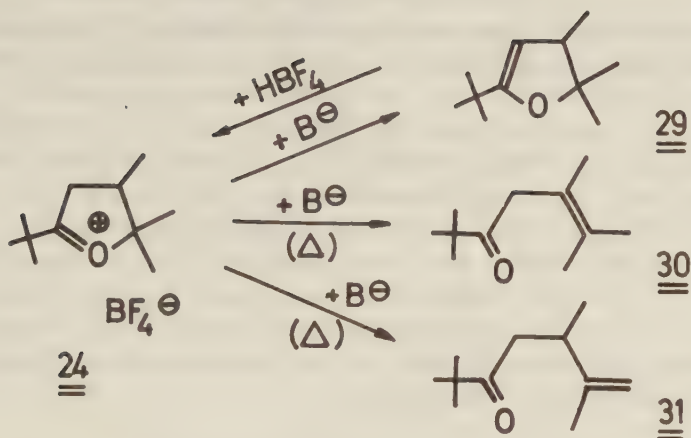
22, danach erfolgt Ringschluß und schließlich Stabilisierung zum Fünfring-Carboxoniumion 24.

Die Protonierung α - β -ungesättigter Ketoverbindungen 27 ist in letzter Zeit von Brouwer¹⁵⁾ NMR-spektroskopisch untersucht worden, wobei Hydroxyallylkationen 28 nachgewiesen worden sind.



Weg b: Nimmt man die Protonierung an der vinylogenen Doppelbindung an, so erfolgt aus der Struktur 25 heraus die Umlagerung zu 26 und anschließend der Ringschluß. Für diesen Weg b spricht die Tatsache, daß man 24 auch aus dem Ketoäther 6 darstellen kann.

Läßt man starke Basen, wie Kaliumtert.-butylat in tert.-Butanol oder Natriummethylat in Methanol bei Zimmertemperatur auf das Carboxoniumfluoroborat 24 einwirken, so erhält man als einziges Reaktionsprodukt das 2,2,3-Trimethyl-5-tert.-butyl-2,3-dihydrofuran (29). Wiederholt man die Reaktion in siedendem tert.-Butanol oder Methanol, so isoliert man neben 29 das 2,2,5,6-Tetramethyl-5-hepten-3-on (30) und das 2,2,5,6-Tetramethyl-6-hepten-3-on (31) im Verhältnis 9 : 2 : 3. Die präparative Trennung erfolgt gaschromatographisch.



Die drei Isomeren **29**, **30**, **31** der Summenformel $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_1$ entstehen durch Protonenabspaltung aus dem Salz **24**, je nachdem, ob die Abstraktion eines Protons in α -Stellung zum Carbonyl- oder in α -Stellung zum Carboniumkohlenstoffatom erfolgt. Den Strukturbeweis für **29**, **30** und **31** liefern die Analysenergebnisse, Massenspektren und NMR-Spektren.

3.1.1. 2,2,3-Trimethyl-5-tert.-butyl-2,3-dihydrofuran (**29**)

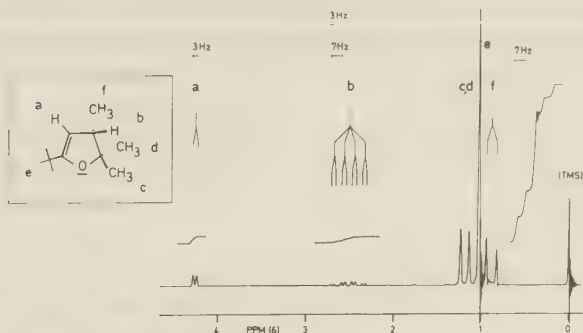


Abb. 24 NMR-Spektrum des 2,2,3-Trimethyl-5-tert.-butyl-2,3-dihydrofurans in CCl_4

29 ist eine ölige farblose Flüssigkeit und muß zur Aufnahme des NMR-Spektrums mit CCl_4 verdünnt werden. Wie Abb.24 zeigt, koppelt das Proton a mit dem Proton b mit $J_{ab} = 3 \text{ Hz}$ zu einem Dublett bei $\delta = -4,27 \text{ ppm}$. Das Protonensignal b ($\delta = -2,54 \text{ ppm}$) ist wegen der Kopplung mit a (J_{ab}) und der Kopplung mit den Methylprotonen f ($J_{bf} = 7 \text{ Hz}$) zu einem Oktett aufgespalten. Das Methylprotonensignal f liegt bei $\delta = -0,88 \text{ ppm}$. Wegen unterschiedlicher chemischer Umgebung erscheinen für die Methylprotonen c und d zwei Singulets bei $\delta = -1,24 \text{ ppm}$ und $\delta = -1,15 \text{ ppm}$. Das Signal der 9 tert.-Butylprotonen liegt bei $\delta = -1,03 \text{ ppm}$. Mit ätherischer HBF_4 wird 29 am Kohlenstoffatom 4 protoniert, wobei es das Carboxonium-tetrafluoroborat 24 quantitativ zurückliefert.

3.1.2. 2,2,5,6-Tetramethyl-5-heptenon-3 (30)

Das Kernresonanzspektrum der Verbindung 30 ist in Abb.25 gezeigt. Es besteht aus 4 Signalen, deren Intensitäten sich wie $2 : 3 : 6 : 9$ verhalten. Das Signal der Protonen a ist am weitesten nach schwachem Feld verschoben, da es in α -Stellung zu einem Carbonylkohlenstoffatom und einer olefinischen Doppelbindung steht. Die chemische Verschiebung beträgt $\delta = -3,15 \text{ ppm}$. Es folgt das Signal der Protonen b bei $\delta = -1,68 \text{ ppm}$, dann bei $\delta = -1,56 \text{ ppm}$ das der Methylprotonen c, die sich zwar nicht in magnetisch gleichartiger Umgebung befinden, deren Signal aber dennoch als Singulett erscheint und schließlich das Resonanzsignal der Protonen d bei $\delta = -1,13 \text{ ppm}$.

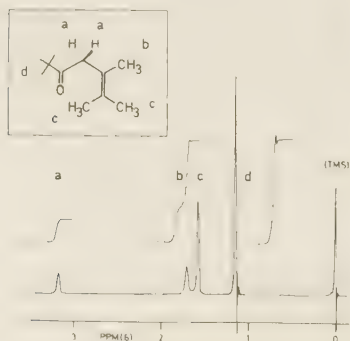


Abb.25 NMR-Spektrum des
2,2,5,6-Tetramethyl-
5-heptenon-3 in CCl_4

3.1.3. 2,2,5,6-Tetramethyl-6-heptenon-3 (31)

Die Substanz 31, ebenfalls ein farbloses Öl, zeigt in ihrem NMR-Spektrum der Abb.26 fünf verschiedene Protonensignale.

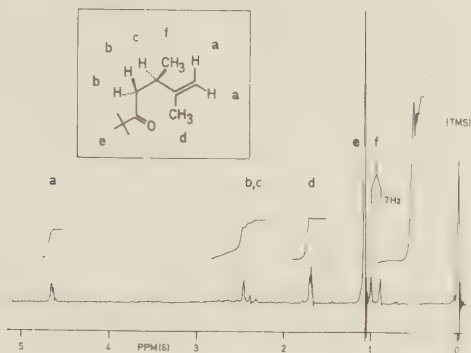


Abb.26 NMR-Spektrum des 2,2,5,6-Tetramethyl-6-heptenon-3 in CCl_4

Das größte Signal ist das der tert.-Butylprotonen e bei $\delta = -1,10$ ppm. Das Dublett bei $\delta = -0,95$ ppm mit der Kopplungskonstanten $J = 7$ Hz gehört zu den Methylprotonen f, die mit dem Proton c koppeln. Am weitesten nach schwachem Feld verschoben ist das Protonensignal a, welches durch Kopplung mit den Methylprotonen d zu mehreren dicht beieinander liegenden Linien aufgespalten wird. Die chemische Verschiebung für dieses Multipllett beträgt $\delta = -4,65$ ppm. Das Signal der Methylprotonen d bei $\delta = -1,70$ ppm ist in ähnlicher Weise aufgespalten. Die Protonensignale b und c sind das Multipllett bei $\delta = -2,46$ ppm.

In Abb.27, 28 und 29 sind die Massenspektren der Verbindungen 29, 30 und 31 untereinander dargestellt:

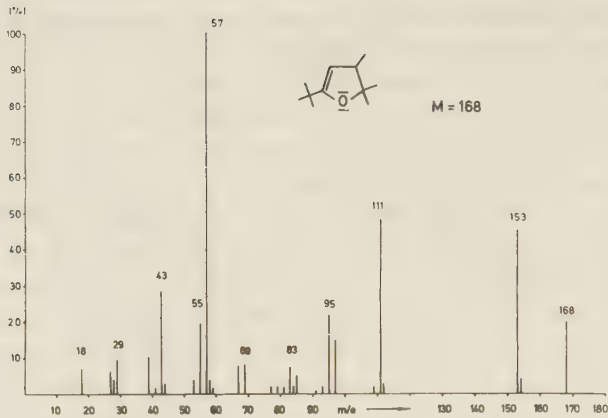


Abb. 27 Massenspektrum des 2,2,3-Trimethyl-5-tert.-butyl-2,3-dihydrofuran

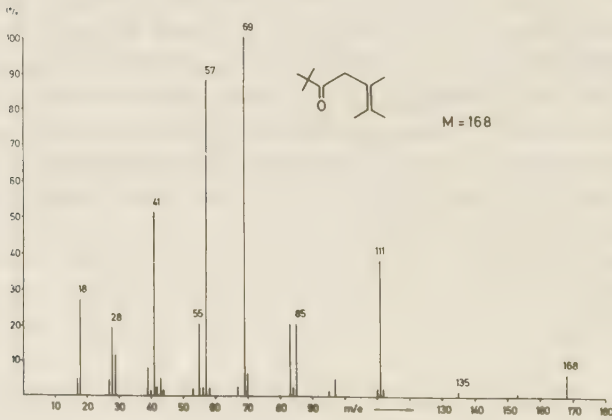


Abb. 28 Massenspektrum des 2,2,5,6-Tetramethyl-5-heptenon-3

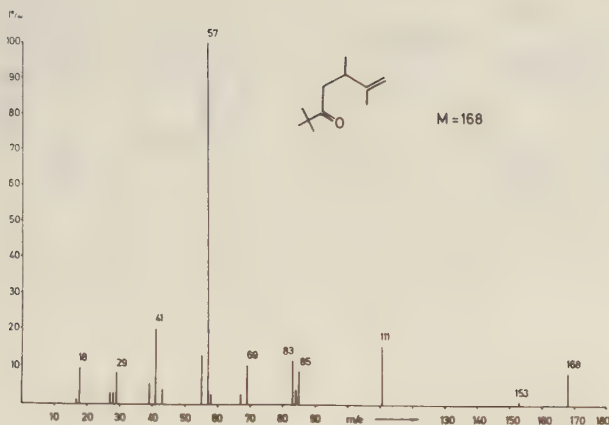


Abb.29 Massenspektrum des 2,2,5,6-Tetramethyl-6-hepten-3

3.2. 2,2,3-Trimethyl-5-phenyl-2,3-dihydrofurylium-tetrafluoroborat (33)¹⁴⁾

Wie aus dem Keton 7 das Carboxoniumtetrafluoroborat 24, wird aus dem 2,2-Dimethyl-5-phenyl-3-penten-5-on (32)¹⁶⁾ das 2,2,3-Trimethyl-5-phenyl-2,3-dihydrofurylium-tetrafluoroborat (33) synthetisiert. Die gelben, bei 123° schmelzenden Kristalle sind bei Zimmertemperatur beständig. Ihre Lösung in Äthylenchlorid, Trifluoressigsäure oder flüssigem SO₂ besitzt eine intensiv blaue Fluoreszenz. Im UV-Spektrum, aufgenommen in Methanol, liegt das Absorptionsmaximum bei $\lambda_{\text{max}} = 390 \text{ nm}$ mit der Extinktion $\epsilon = 735$.

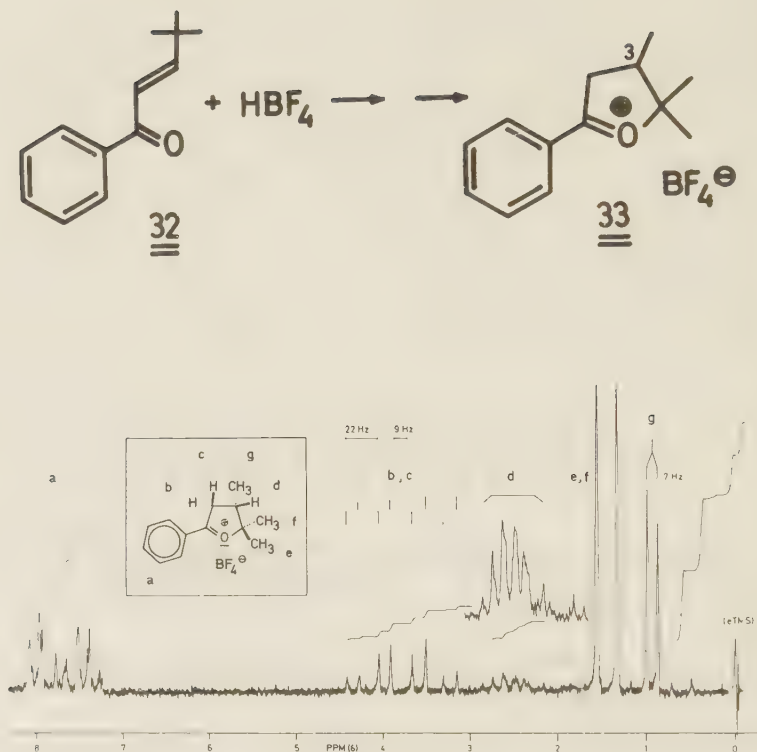


Abb.30 NMR-Spektrum des 2,2,3-Trimethyl-5-phenyl-2,3-dihydrofurylium-tetrafluoroborats in Trifluoressigsäure

Das in Abb.30 gezeigte Kernresonanzspektrum des phenylsubstituierten Carboxonium-tetrafluoroborats 33 unterscheidet sich von dem des tert.-Butylsubstituierten 24 in Abb.21 nur dadurch, daß das Resonanzsignal der tert.-Butylprotonen verschwunden ist und dafür das Multiplett der Phenylprotonen zwischen $\delta = - 8,1$ ppm und $\delta = - 7,15$ ppm auftritt. Die chemischen Verschiebungen betragen: $\delta = - 3,75$ ppm für den AB-Teil des ABX-

Spektrums, der auf die Protonen b und c zurückgeht,

$\delta = - 2,50$ ppm für den durch die Methylprotonen g aufgespaltenen X-Teil, der zum Proton d gehört, $\delta = - 0,90$ ppm für das Dublett der Methylgruppe g. Die Kopplung findet mit Proton d statt, $J_{gd} = 7$ Hz. Die Singulets der Methylprotonen e und f liegen bei $\delta = - 1,52$ ppm und $\delta = - 1,29$ ppm.

Das Massenspektrum ist in Abb.31 wiedergegeben. Die größte Masse bei $M_K = 189$ ist die des Kations, welches leicht ein H-Atom verliert und so die Masse 188 hervorruft. Daraus kann wieder eine Methylgruppe losgelöst werden und zur Masse 173 führen. Das Phenylkation erscheint mit der Masse 77, und die Masse 105, der 100%-Peak, ist das Benzoylkation.

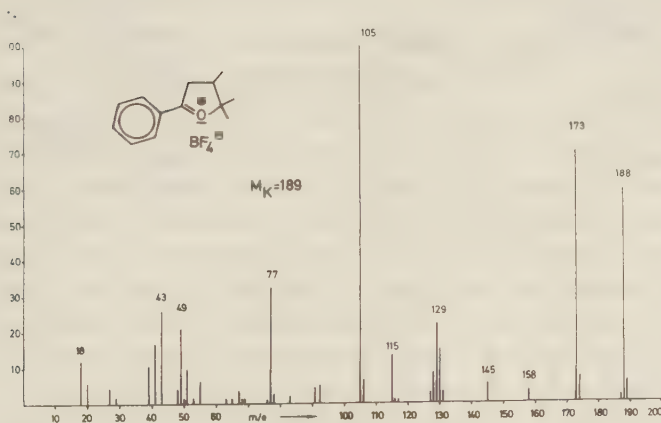


Abb.31 Massenspektrum des 2,2,3-Trimethyl-5-phenyl-2,3-dihydrofurylium-tetrafluoroborats

3.3. 2,2,3,3-Tetramethyl-5-tert.-butyl-2,3-dihydrofurylium- tetrafluoroborat (34)

Während die Strukturen 24 und 33 keine Symmetrieelemente besitzen - Atom 3 ist ein asymmetrisches Kohlenstoffatom - bietet sich in der Umsetzung des α - β -ungesättigtem Ketons 14 die Möglichkeit, das 2,2,3,3-Tetramethyl-5-tert.-butyl-2,3-dihydrofurylium-tetrafluoroborat (34) zu synthetisieren, dessen Ringebene eine Symmetrieebene bildet. Die Molekel enthält somit nur noch 4 verschiedene Arten von Protonen und das NMR-Spektrum sollte deshalb aus nur 4 Signalen bestehen: Das gemessene Spektrum der bei 186° unter Zersetzung schmelzenden kristallinen Substanz ist in Abb.32 dargestellt und bestätigt diese Voraussage.

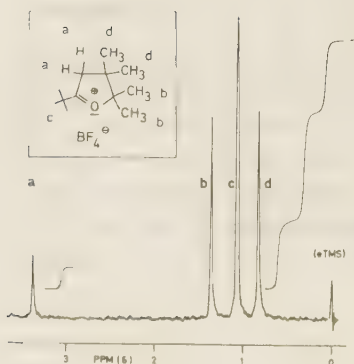
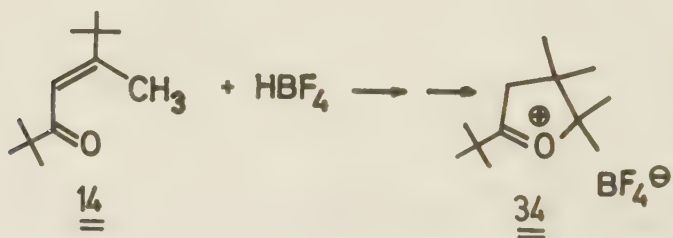


Abb.32

NMR-Spektrum des 2,2,3,3-Tetramethyl-5-tert.-butyl-2,3-dihydrofurylium-tetrafluoroborats

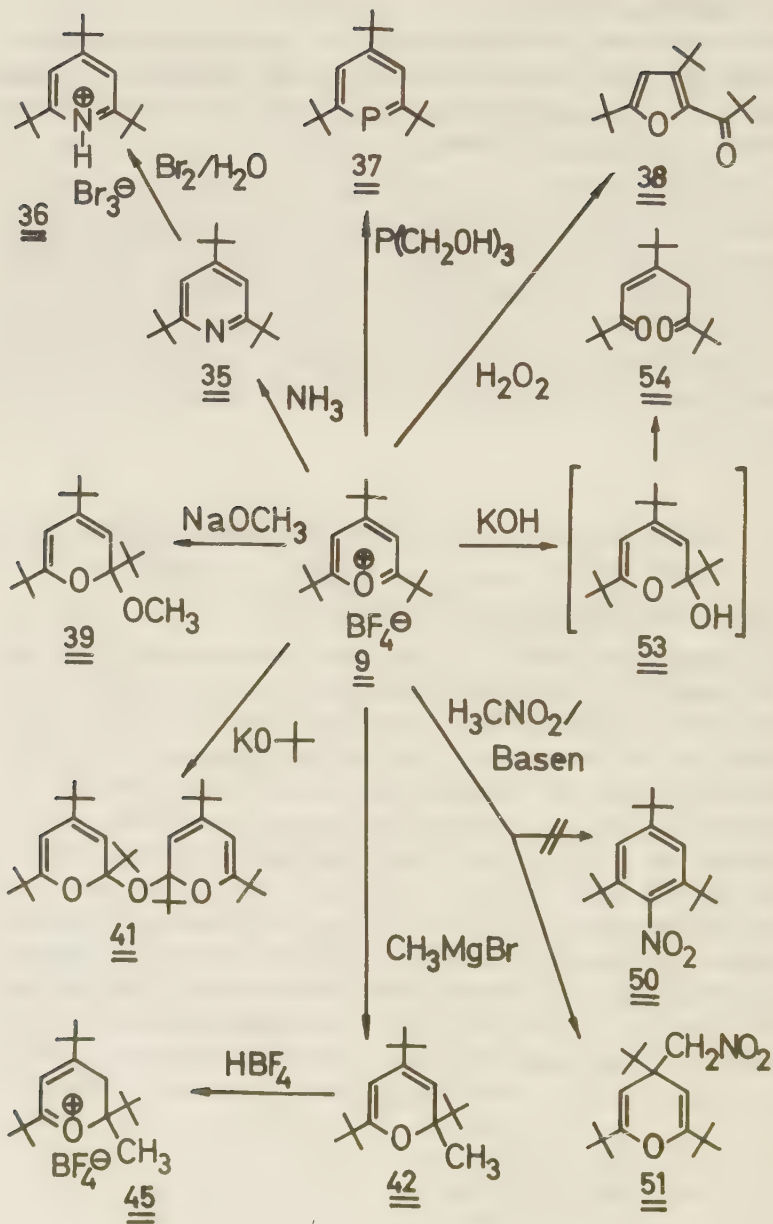
Die Zuordnung der Signale ist einfach: Bei $\delta = - 3,37$ ppm liegt das Signal der Ringprotonen a, bei $\delta = - 1,35$ ppm das Signal der Methylprotonen b, bei starkem Feld $\delta = - 0,84$ ppm tritt das Signal der Protonen d auf, das tert.-Butylprotonensignal c bei $\delta = - 1,07$ ppm.

Die Verbindungen 24, 33 und 34 sind die ersten Vertreter der bisher in Substanz nicht bekannten 5-Ring-Carboxoniumsalze. Lediglich NMR-spektroskopisch¹⁷⁾ und kinetisch¹⁸⁾ sind Verbindungen dieses Typs nachgewiesen worden. Bei den Strukturen 24, 33 und 34 tragen die tert.-Butyl- und Phenylgruppen wesentlich zur Stabilität der Kationen bei, und das Tetrafluoroborat-Anion führt zusätzlich zu guter Kristallisation und Beständigkeit der Salze.

IV. Reaktionen des 2,4,6-Tri-tert.-butylpyrylium-tetrafluoroborats (9)

4.1. 2,4,6-Tri-tert.-butylpyridin (35)¹⁴⁾

Das bisher unbekannte 2,4,6-Tri-tert.-butylpyridin (35) habe ich quantitativ aus dem Pyryliumsalz 9 durch Einleiten von NH_3 in eine alkoholische Lösung isoliert. Die farblose, kristalline, bei 53° schmelzende Substanz ist gegenüber Oxydationsmitteln stabil. Sie reagiert weder mit H_2O_2 noch mit Brom. Die Mischung von 35 und Brom in Gegenwart von Spuren Wasser liefert das 2,4,6-Tri-tert.-butylpyridinium-perbromid (36). Aus dem NMR-Spektrum des Pyridins 35 in Abb.33 und dem des Pyridiniumsalzes 36 in Abb.34 ist zu ersehen, daß in den Molekülen die Symmetrie des Pyryliumsalzes 9 erhalten geblieben ist. Das Signal der aromatischen Ringprotonen a des Pyridins liegt bei $\delta = - 7,02$ ppm und ist gegenüber dem Ringprotonensignal des Pyryliumsalzes 9 um $0,76$ ppm und gegenüber dem des 1,3,5-Tri-tert.-butylbenzols um $0,13$ ppm nach schwächerem



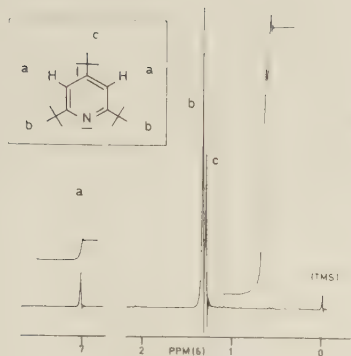


Abb.33 NMR-Spektrum des
2,4,6-Tri-tert.-
butylpyridins in CCl_4

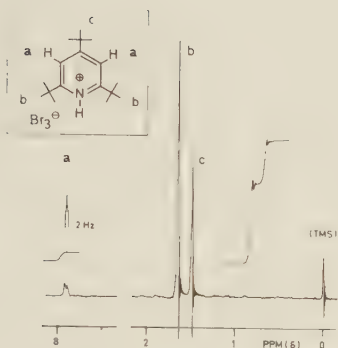


Abb.34 NMR-Spektrum des
2,4,6-Tri-tert.-butyl-
pyridinium-perbromids
in $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$

Feld verschoben. Beim Pyridin 35 stehen die Protonensignale der tert.-Butylgruppe b bei $\delta = -1,34$ ppm und die der tert.-Butylgruppe c bei $\delta = -1,30$ ppm dicht nebeneinander. Im Spektrum des Pyridiniumsalzes 36 sind sie wegen der positiven Ladung im Ring weiter auseinander gezogen und nach links gerückt. Das Protonensignal b erscheint bei $\delta = -1,63$ ppm, das Signal c bei $\delta = -1,47$ ppm. Die Ringprotonen a deren Signal bei $\delta = -7,88$ ppm zu einem Dublett mit der Kopplungskonstanten $J = 2$ Hz aufgespalten ist, koppeln mit dem am Stickstoff gebundenen Proton, dessen Signal im Spektrum nicht zu beobachten ist. In Abb.35 ist das Massenspektrum des 2,4,6-Tri-tert.-butylpyridins wiedergegeben. Es bestätigt das Molgewicht 247. Der intensivste Peak 232 kommt durch Verlust einer Methylgruppe aus dem Molekül zustande.

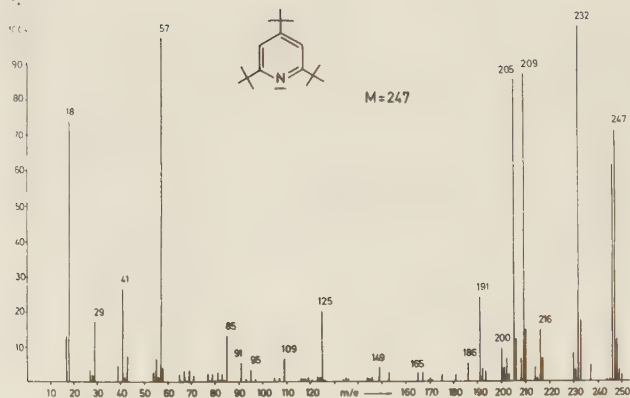


Abb.35 Massenspektrum des 2,4,6-Tri-tert.-butylpyridins

4.2. 2,4,6-Tri-tert.-butylphosphorin (37)

Als erstes rein aliphatisch substituiertes Phosphorin habe ich das 2,4,6-Tri-tert.-butylphosphorin (37) in 37 % Ausbeute durch Umsetzung des Perylumsalzes (9) mit Trimethylolphosphin²⁾ in Pyridin als Lösungsmittel synthetisiert. Die bei 88° schmelzenden sternchenförmigen Kristalle sind in allen organischen Lösungsmitteln gut löslich. Ihre Reindarstellung geschieht durch Umkristallisation aus einem Methanol-Wassergemisch. Die Struktur 37 ist durch die Analyse und die spektroskopischen Daten gesichert.

Dem Massenspektrum in Abb.36 ist das Molekulargewicht 264 zu entnehmen. Das Massenspektrum zeigt außerdem, daß das Phosphorin leicht eine Methylgruppe abgibt und so die Masse 249, den größten Massenpeak, hervorruft. Die Masse 57, das tert.-Butylkation, ist ebenfalls intensiv vertreten; sie entsteht aus dem unveränderten Molekül und hinterläßt die Masse 207.

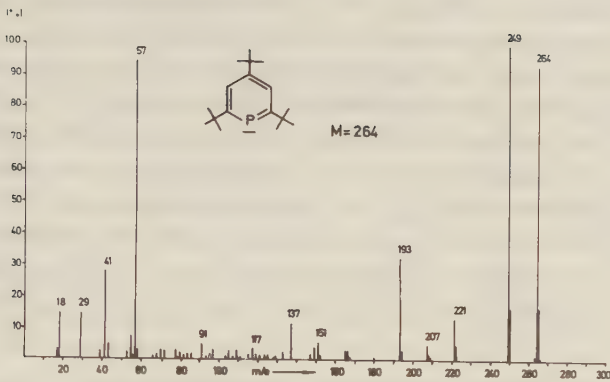


Abb.36 Massenspektrum des 2,4,6-Tri-tert.-butylphosphorins

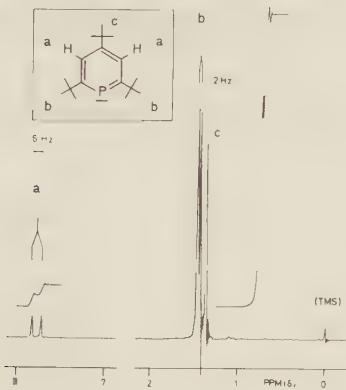


Abb.37 NMR-Spektrum des 2,4,6-Tri-tert.-butylphosphorins

Das Protonenresonanzspektrum des 2,4,6-Tri-tert.-butylphosphorins ist in Bild 37 dargestellt. Es enthält 5 Linien. Das Ringprotonensignal a bei $\delta = -7,77$ ppm ist gegenüber dem des 1,3,5-Tri-tert.-butylbenzols um 0,61 ppm nach schwachem Feld verschoben und infolge Kopplung mit dem Phosphor zu einem Dublett aufgespalten. Die Kopplungskonstante beträgt $J_1 = 6$ Hz. Ebenfalls durch Phosphor aufgespalten ist das Protonensignal der tert.-Butylgruppen b bei $\delta = -1,46$ ppm. Die Long-range-Kopplung verläuft über drei Kohlenstoffatome hinweg, die Kopplungskonstante beträgt $J_2 = 2$ Hz. Das Signal der tert.-Butylprotonen c erscheint als Singulett bei $\delta = -1,37$ ppm. Das Intensitätsverhältnis der Signale stimmt mit der Struktur 37 überein.

Mit Hilfe des Varian A 100 Spektrometers ist es möglich, auch die ^{31}P -Kernresonanz zu messen. Beim Phosphorin 37 beobachtet man nur ein einziges Resonanzsignal bei $\delta = -178,5$ ppm: Die Kopplungskonstanten J_1 und J_2 sind zu gering, um eine Feinstruktur des Signals herbeizuführen.

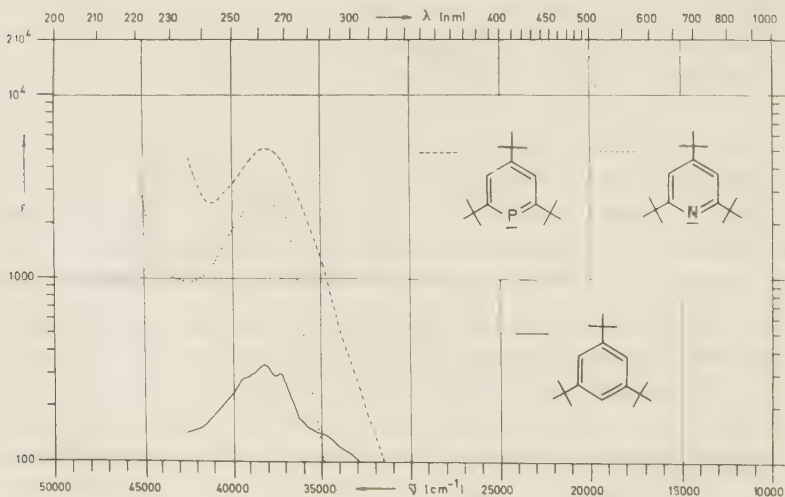


Abb. 38 UV-Spektrum des 1,3,5-Tri-tert.-butylbenzols
2,4,6-Tri-tert.-butylpyridins
2,4,6-Tri-tert.-butylphosphorins
in n-Hexan

Aus den in Abb.38 gezeigten UV-Spektren ist zu entnehmen, daß die Absorptionsmaxima des 1,3,5-Tri-tert.-butylbenzols, des 2,4,6-Tri-tert.-butylpyridins (35) und des 2,4,6-Tri-tert.-butylphosphorins (37) bei fast den gleichen Wellenlängen liegen. Die Extinktionen steigen jedoch erheblich an, eine Erscheinung, die man sich mit der Einführung der Heteroatome in den Aromaten und der damit veränderten Symmetrie zu erklären hat.

1,3,5-Tri-tert.-butylbenzol:	$\lambda_{\max} = 262 \text{ nm};$	$\epsilon_{\max} = 333$
2,4,6-Tri-tert.-butylpyridin:	$\lambda_{\max} = 262 \text{ nm};$	$\epsilon_{\max} = 2800$
2,4,6-Tri-tert.-butylphosphorin:	$\lambda_{\max} = 262 \text{ nm};$	$\epsilon_{\max} = 4100$

Die UV-Absorption des 1,3,5-Tri-tert.-butylbenzols zeigt deutlich Feinstruktur, bei der Absorption des Pyridins 35 ist sie eben noch erkennbar, bei der des Phosphorins 37 aber verschwunden. Tieftemperaturspektren wurden allerdings nicht aufgenommen.

Zum Vergleich sind die IR-Spektren des 1,3,5-Tri-tert.-butylbenzols, des Pyridins 35 und des Phosphorins 37 in Abb.39 - 41 untereinander dargestellt. Vor allem das Spektrum des Phosphorins ist dem des 1,3,5-Tri-tert.-butylbenzols außerordentlich ähnlich. Aus den Spektren lassen sich folgende Banden zuordnen:

Tabelle 2:

1,3,5-Tri-tert.- Pyridin 35 Phosphorin 37

butylbenzol

cm^{-1}	cm^{-1}	cm^{-1}	
3080	3090	3080	C-H-Valenzschw.(aromatisch)
2970	2980	2975	C-H-Valenzschw.(asymmetrisch)
2880	2880	2880	C-H-Valenzschw.(symmetrisch)
1600	1598	1577	C=C-Valenzschw.(aromatisch)
	1564	?	
1455-1480	1455-1480	1465	C-H-Deformationsschw.(asymmetrisch)
1395,1365	1390,1364	1396,1370	C-H-Deformationsschw.(symmetrisch)
1252,1206	?	?	C-C-Gerüstschw.
903	900	908	Für 2,4,6-Tri-tert.-butyl-
877	875	893	substituierte Aromaten
720	774,665	665	charakteristische Banden.

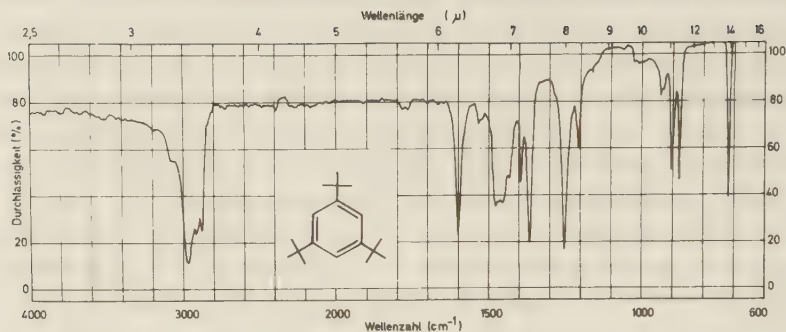


Abb.39 IR-Spektrum des 1,3,5-Tri-tert.-butylbenzols in KBr

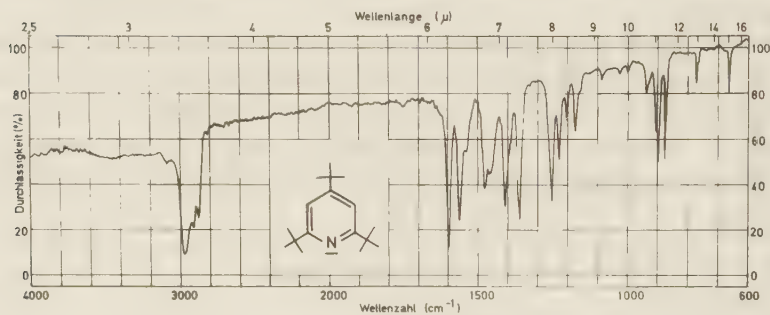


Abb.40 IR-Spektrum des 2,4,6-Tri-tert.-butylpyridins in KBr

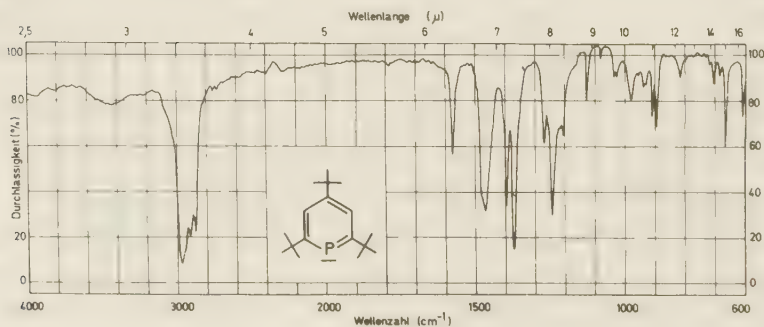


Abb.41 IR-Spektrum des 2,4,6-Tri-tert.-butylphosphorins in KBr

Die zweite aromatische C=C-Doppelbindungsbande ist beim Pyridin 35 genau zu erkennen, beim Phosphorin 37 wahrscheinlich nach kleineren Wellenzahlen verschoben. Die starke Absorption um 1470 cm^{-1} deutet darauf hin, daß sie an dieser Stelle mit der C-H-Deformationsschwingung zusammenfällt. Im Bereich der C-C-Gerüstschwingungen zwischen 1200 und 1250 cm^{-1} erscheinen bei 35 und 37 mindestens drei Banden, was die Zuordnung unsicher macht.

Wie alle bisher bekannten Phosphorine, so läßt sich auch das Phosphorin 37 in ein Anion- und in ein Kationradikal überführen³⁾, deren ESR-Spektren in Abb.42 gezeigt sind^{xx)}

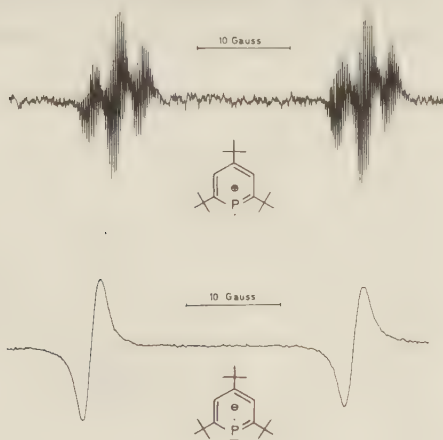


Abb.42 ESR-Spektrum des 2,4,6-Tri-tert.-butyl-phosphorinkation- und des 2,4,6-Tri-tert.-butyl-phosphorinanionradikals

xx) Für die Aufnahme der ESR-Spektren danke ich Herrn Dr. F.W.Steuber und Herrn Dipl.-Chem. W.Städe.

4.3. 3,5-Di-tert.-butyl-furan-2-yl-tert.-butyl-keton (38)

Die von A.T.Balaban¹⁹⁾ gefundene Ringverengungsreaktion von Perylumsalzen mit Wasserstoffperoxid, die zu substituierten Furanketonen führt, läßt sich auch auf das 2,4,6-Tri-tert.-butyl-peryliumsalz 9 anwenden. Die Ausbeute an 3,5-Di-tert.-butyl-furan-2-yl-tert.-butyl-keton (38) beträgt 30 %. Die nach dem Analysenergebnis und dem massenspektrometrisch ermittelten Molekulargewicht berechnete Summenformel $C_{17}H_{28}O_2$, sowie das aus 4 Signalen bestehende Kernresonanzspektrum beweisen die Struktur. Die chemischen Verschiebungen der NMR-Signale betragen: $\delta = -1,29$ ppm, $\delta = -1,31$ ppm, $\delta = -1,34$ ppm und $\delta = -6,02$ ppm. Die Intensitäten der ersten drei Signale verhalten sich zu der Intensität des letzten wie 27 : 1. Das Signal $\delta = -6,02$ ppm ist somit dem einzigen aromatischen Proton zuzuordnen.

38 liefert das in Abb.43 gezeigte bandenreiche IR-Spektrum:

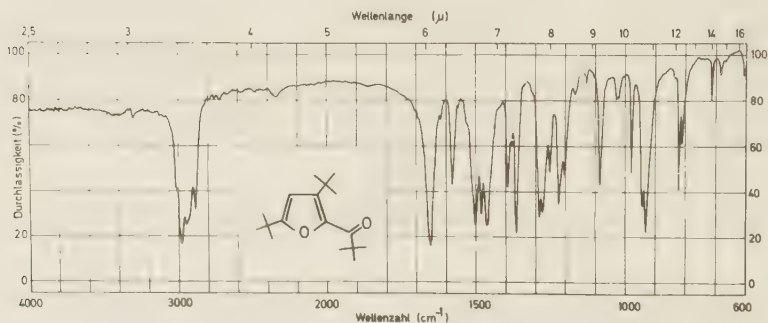


Abb.43 IR-Spektrum des 3,5-Di-tert.-butyl-furan-2-yl-tert.-butyl-ketons in KBr

Kocht man 9 mit Hydroxylammoniumchlorid in Äthanol, so tritt die gleiche Ringverengungsreaktion zum Furanketon 38 ein. Zum Mechanismus nimmt A.T.Balaban bei der Reaktion mit H_2O_2 die Addition eines HOO^- an ein α -Kohlenstoffatom des Piryliumsystems an. Im Falle des Hydroxylammoniumchlorids wird die Reaktion vermutlich durch die Addition eines H_2NOH eingeleitet.

4.4. 2,4,6-Tri-tert.-butyl-2-methoxy- α -pyran (39)

Durch Vereinigen äquivalenter Mengen Piryliumsalz 9 und Natrium-methylat-Lösung in Methylalkohol kann man das 2,4,6-Tri-tert.-butyl-2-methoxy- α -pyran (39) als hellgelbe, bei 122° und 11 mm Druck destillierende Flüssigkeit darstellen. Zur Struktur 39 führt das in Abb.44 wiedergegebene NMR-Spektrum:

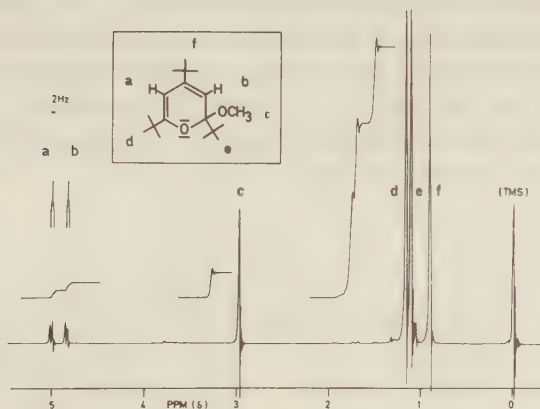


Abb.44 NMR-Spektrum des 2,4,6-Tri-tert.-butyl-2-methoxy- α -pyrans in CCl_4

Es ist festzustellen, daß die Protonensignale der drei tert.-Butylgruppen bei verschiedenen Feldern, nämlich bei $\delta = - 0,92$ ppm, $\delta = - 1,12$ ppm und $\delta = - 1,17$ ppm auftreten. Daraus folgt be-

reits, daß die Symmetrie des Pyryliumkations (Gruppe C_{2v}) aufgehoben ist. Ebenfalls verändert sich die chemische Umgebung der Ringprotonen. Das Ringproton des Pyryliumsalzes erscheint, wie in Abb.10 bereits gezeigt, mit einem einzigen Signal bei $\delta = -7,78$ ppm. Dieses ist jetzt nach stärkeren Feldern gerückt, weil die positive Ladung und der beim Aromaten 9 vorhandene Ringstrom weggefallen sind. Der Verlust an Symmetrieelementen macht sich auch hier in einer zusätzlichen Aufspaltung des Resonanzsignals bemerkbar: Die Signale der Protonen a und b erscheinen bei unterschiedlichen Feldern, nämlich bei $\delta = -4,83$ ppm und $\delta = -5,00$ ppm. Hinzu kommt noch eine Allylkopplung mit der Kopplungskonstanten $J_{ab} = 2$ Hz.²⁰ Der Wert der chemischen Verschiebung $\delta = -2,98$ ppm ist typisch für die Methoxyprotonen c. Dies alles beweist die Struktur 39, mit der auch das gefundene Intensitätsverhältnis a:b:c:d:e:f = 1:1:3:9:9:9 übereinstimmt.

Die stark unsymmetrische Molekel des α -Pyrans gibt sich außerdem in einer linienreichen IR-Absorption zu erkennen. Aus dem IR-Spektrum der Abb.45 ist ferner zu entnehmen, daß, entsprechend der Vinyläthergruppierung, eine Doppelbindungsbande nach 1665 cm^{-1} verschoben ist.

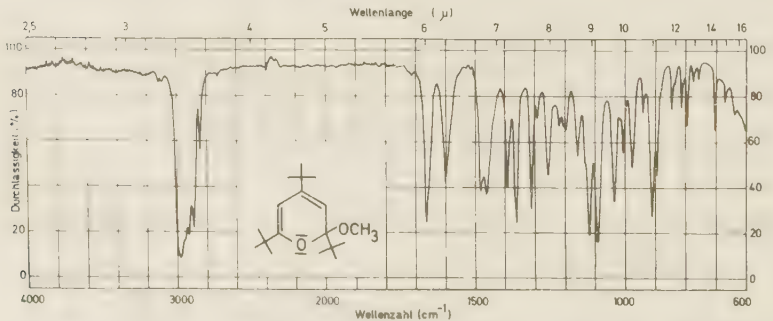


Abb.45 IR-Spektrum des 2,4,6-Tri-tert.-butyl-2-methoxy- α -pyrans (Film)

Im ultravioletten Spektralbereich liegt das Absorptionsmaximum mit $\epsilon_{\max} = 3750$ bei $\lambda_{\max} = 282 \text{ nm}$ (Abb.48).

4.5. Di-(2,4,6-tri-tert.-butyl- α -pyranyl)-äther (41)

Läßt man die äquivalente Menge 1molarer Kalium-tert.-butylat-Lösung in tert.-Butanol auf das Pyryliumsalz 9 einwirken, so entsteht nicht das α -Pyran 40, sondern aus sterischen Gründen die α -Pyranverbindung der Struktur 41 (S.40), die man ihr auf Grund des Analysenergebnisses und der NMR-spektroskopischen Messung erteilen muß. Das NMR-Spektrum besteht aus drei Signalen der tert.-Butylprotonen bei $\delta = -0,98 \text{ ppm}$, $\delta = -1,05 \text{ ppm}$ und $\delta = -1,20 \text{ ppm}$, sowie den beiden Dubletts bei $\delta = -4,97 \text{ ppm}$ und $5,06 \text{ ppm}$ ($J_{ab} = 2 \text{ Hz}$). Es ist in Bezug auf die Signale der olefinischen Protonen und die der tert.-Butylprotonen nahezu identisch mit dem des α -Pyrans 39. Das Massenspektrum des α -Pyrans 41 ist in Abb.46 gezeigt und bestätigt die Struktur:

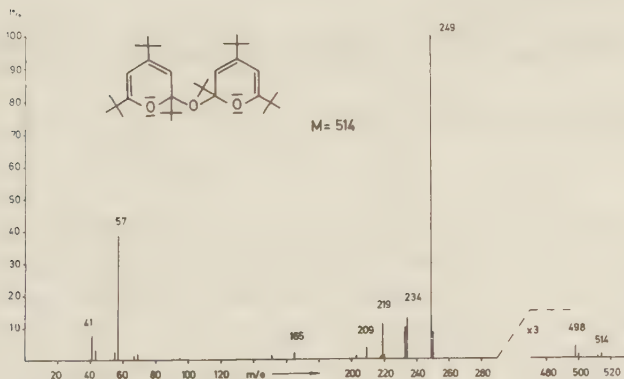


Abb.46 Massenspektrum des Di-(2,4,6-tri-tert.-butyl- α -pyranyl)-äthers

Bei der Masse 514 taucht das Molekulargewicht auf. Die Masse mit der größten Häufigkeit ist die bei 249. Sie entsteht durch Spaltung der Molekel am Äthersauerstoff. Das bandenreiche IR-Spektrum ist in Abb.47 wiedergegeben, es ist dem des Pyrans 39 sehr ähnlich. Abb.48 zeigt die UV-Spektren der Pyrane 39 und 41. Gegenüber der Absorption des Methoxy- α -pyrans 39 hat sich die des Pyrans 41 im Absorptionsmaximum ($\lambda_{\text{max}} = 295 \text{ nm}$, $\epsilon_{\text{max}} = 6020$) nach längeren Wellen verschoben. Außerdem geht noch eine kürzerwellige Absorption bei $\lambda = 235 \text{ nm}$ mit $\epsilon = 3500$ voraus.

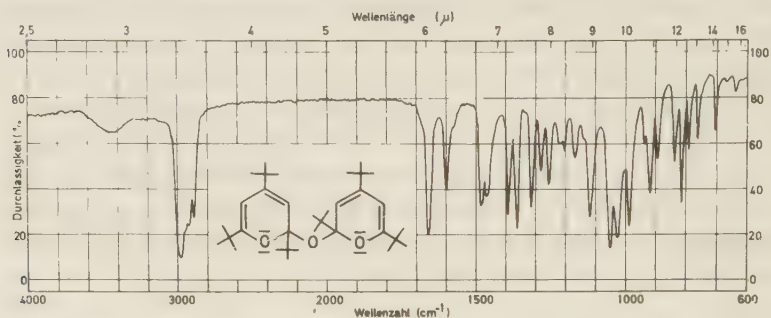


Abb.47 IR-Spektrum des Di-(2,4,6-tri-tert.-butyl- α -pyranyl)-äthers in KBr

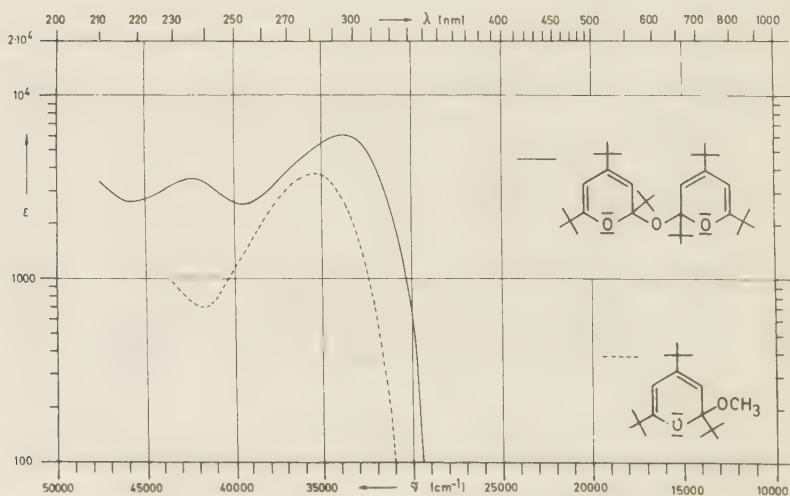


Abb.48 UV-Spektrum des Di-(2,4,6-tri-tert.-butyl- α -pyranyl)-äthers in Cyclohexan und des 2,4,6-Tri-tert.-butyl-2-methoxy- α -pyrans in Cyclohexan

4.6. 2,4,6-Tri-tert.-butyl-2-methyl- α -pyran (42)

Die Reaktion des Pyryliumsalzes 9 mit Methylmagnesiumbromid in ätherischer Lösung verläuft ebenfalls zu einem α -Pyran. Das entstehende 2,4,6-Tri-tert.-butyl-2-methyl- α -pyran (42) erhält man zu 80 % als hellgelbes, destillierbares Öl. Seine NMR-Daten sind denen der Verbindungen 39 und 41 analog: Die tert.-Butylprotonensignale bei $\delta = -1,02$ ppm, $1,10$ ppm und $1,15$ ppm verhalten sich zu den beiden Dubletts der olefinischen Ringprotonen bei $\delta = -4,97$ ppm und $\delta = -5,02$ ppm wie 9:9:9:1:1. Die Allylkopplungskonstante beträgt ebenfalls 2 Hz. Das Methylprotonensignal mit der Intensität 3 liegt bei $\delta = -1,18$ ppm.

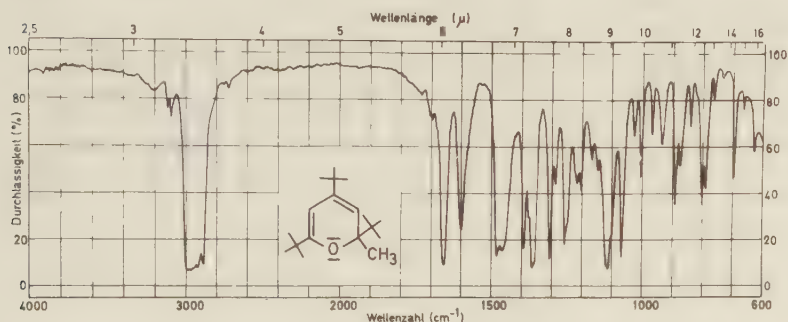


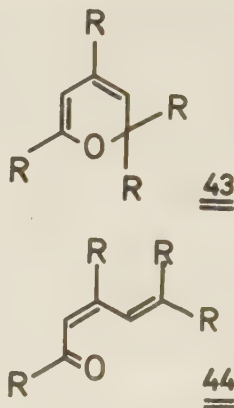
Abb.49 IR-Spektrum des 2,4,6-Tri-tert.-butyl-2-methyl- α -pyrans (Film)

Für die α -Pyrane lässt sich nicht nur die Ringstruktur 43 schreiben, sondern auch die ringoffene Struktur 44. Die Entscheidung zwischen diesen beiden Möglichkeiten kann man auf chemischem Wege nicht treffen, ebensowenig sind die Ergebnisse ultraviolett- oder infrarotspektroskopischer Messungen zur Beantwortung dieser Frage heranzuziehen. Lediglich die NMR-Spektroskopie erlaubt eine Unterscheidung. In Tabelle 3 sind die chemischen Verschiebungen olefinischer Protonen aufge-

führt, einmal aus tert.-butylsubstituierten Pyranen und dann aus gleichermaßen substituierten α - β -ungesättigten Ketonen. Es fällt auf, daß die Resonanzsignale der Vinylprotonen bei den Ketonen bei $\delta = -6,5$ ppm liegen, die Vinylprotonen der Pyrane dagegen um 1,5 ppm nach stärkeren Feldern verschoben sind. Diese Tatsache spricht für die ringgeschlossene Formulierung 43.

Tabelle 3:

Pyran	ppm	Keton	ppm
<u>39</u>	-4,83	<u>7</u>	-6,25
	-5,00		-6,72
<u>41</u>	-4,97	<u>14</u>	-6,31
	-5,06		-
<u>42</u>	-4,97	<u>54</u>	-6,56
	-5,02		



4.7. 2,4,6-Tri-tert.-butyl-2-methyl-3-H- α -pyranonium-tetrafluoroborat (45)

Nachdem es gelungen war, durch Protonierung des cyclischen Vinyläthers 29 das 5-Ring-Carboxoniumsalz 24 zu gewinnen, sollte auch die Protonierung des α -Pyrans 42 zu einer salzartigen Verbindung führen. Tatsächlich erhält man durch Zugabe von ätherischer HBF_4 zu einer Lösung von 42 in Acetylenchlorid weiße Kristalle, die bei $170-171^\circ$ schmelzen und sich wie ein Pyrylium- oder Carboxoniumsalz aus Äthylenchlorid mit Äther umfällen lassen. Das NMR-Spektrum des entstandenen 2,4,6-Tri-tert.-

butyl-2-methyl-3-H- α -pyranonium-tetrafluoroborats (45) ist in Abb.50 wiedergegeben. Daraus ist ersichtlich, daß die tert.-Butylprotonen d, e und f bei $\delta = -0,85$ ppm, $\delta = -0,75$ ppm und $\delta = -0,61$ ppm nacheinander auftreten. Das Methylprotonen-signal c erscheint bei $\delta = -0,95$ ppm. Das Ringproton a hat ein verbreitertes Resonanzsignal bei $\delta = -6,67$ ppm, die beiden Protonen b, die sich nicht in magnetisch äquivalenter Umgebung befinden, ein bei $\delta = -2,75$ ppm liegendes Signal. Seine Aufspaltung zu einem Dublett ist angedeutet.

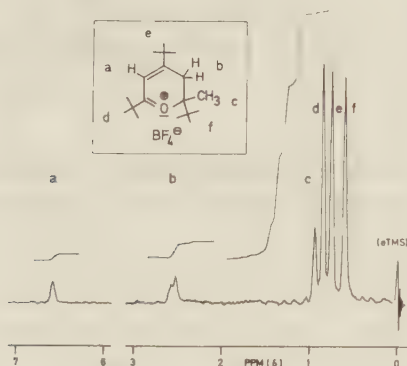
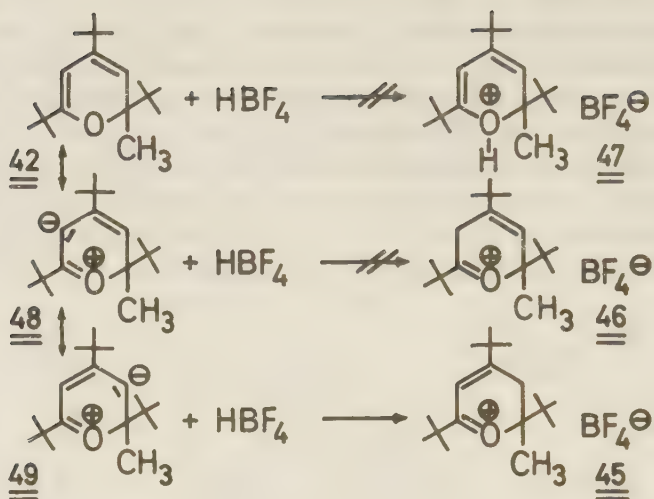


Abb.50 NMR-Spektrum des 2,4,6-Tri-tert.-butyl-2-methyl-3-H- α -pyranonium-tetrafluoroborats in flüssigem SO₂ bei -25°C

Damit ist die Struktur 45 gesichert, und die beiden anderen Strukturmöglichkeiten 46 und 47 scheiden aus. Die Reaktion muß man sich über die Grenzformel 49 verlaufen denken, wobei das Proton an das endständige Kohlenstoffatom des konjugierten Vinyläthers addiert wird.



Daß das konjugierte Doppelbindungssystem im Pyranoniumsalz 45 noch erhalten geblieben ist, beweist das UV-Spektrum in Abb.51.

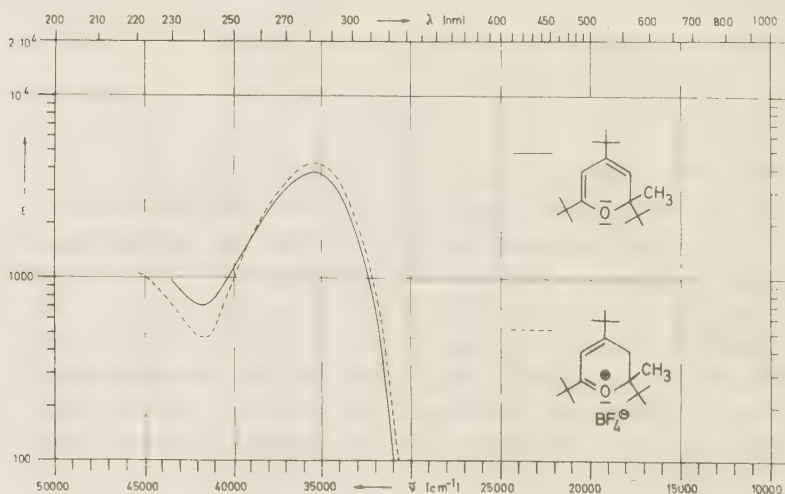


Abb.51 UV-Spektrum des 2,4,6-Tri-tert.-butyl-2-methyl- α -pyrans in Cyclohexan und des 2,4,6-Tri-tert.-butyl-2-methyl-3-H- α -pyranonium-tetrafluoroborats in CH_2Cl_2

Die Absorption hat sich gegenüber dem Pyran 42 kaum verändert. Das Pyran 42 absorbiert bei $\lambda_{\max} = 282 \text{ nm}$ mit $\varepsilon_{\max} = 3770$, 45 bei $\lambda_{\max} = 281 \text{ nm}$ mit $\varepsilon_{\max} = 4300$.

Im Massenspektrum der Abb.53 erscheint die größte Masse bei 264, die aus dem Kation durch Abgabe eines Protons entsteht. Der Verlust einer tert.-Butylgruppe der Masse 57 führt zum intensivsten Massensignal 207.

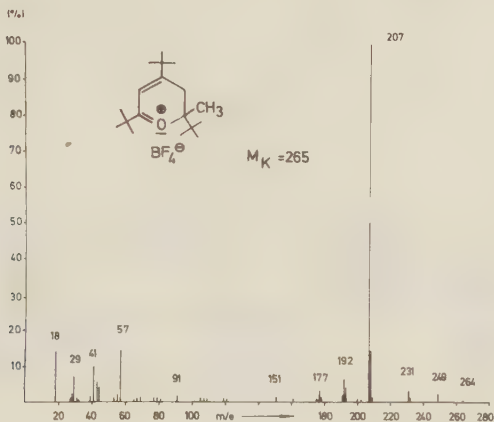


Abb.53 Massenspektrum des 2,4,6-Tri-tert.-butyl-2-methyl-3-H- α -pyranonium-tetrafluoroborats

Das in Abb.54 gezeigte IR-Spektrum steht mit der Struktur 45 im Einklang.

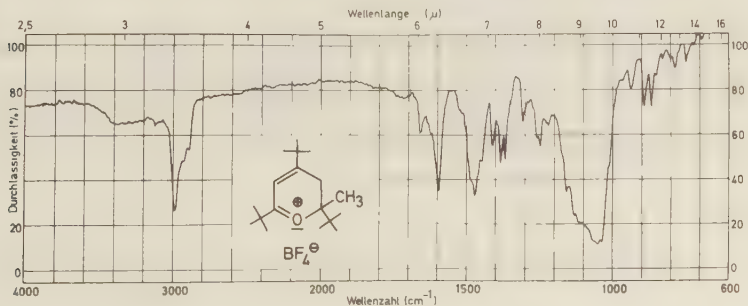
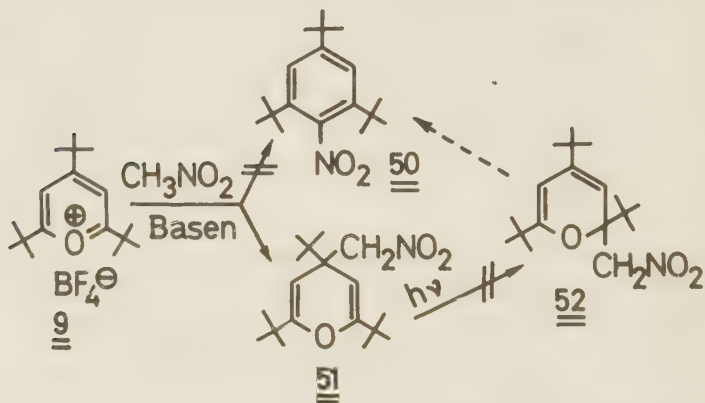


Abb.54 IR-Spektrum des 2,4,6-Tri-tert.-butyl-2-methyl-3-H- α -pyranonium-tetrafluoroborats in KBr

4.8. 2,4,6-Tri-tert.-butyl-4-nitromethyl- γ -pyran (51)

Der Versuch, aus dem Pyryliumsalz 9 durch Nitromethankondensation²¹⁾ das 2,4,6-Tri-tert.-butyl-nitrobenzol (50) zu synthetisieren, misslingt. Bei der Anwendung sowohl von Kalium-tert.-butylat als auch von Triäthylamin als Base wird in 73 % Ausbeute das 2,4,6-Tri-tert.-butyl-4-nitromethyl- γ -pyran (51) erhalten.



Weder durch Belichten²²⁾ noch durch Erhitzen mit Natrium-diäthylenglykolat wandelt sich 51 in das zur Synthese des Nitrobenzols 50 nötige α -Pyran 52 um.

Die Struktur des γ -Pyrans 51 gibt sich schon im UV-Spektrum der Abb.55 zu erkennen. Die geringe Absorption, $\epsilon_{\text{max}} = 850$, bei $\lambda_{\text{max}} = 285 \text{ nm}$ zeigt, daß keine konjugierten Doppelbindungen mehr im Molekül enthalten sind.



Abb.55 UV-Spektrum des
2,4,6-Tri-tert.-
butyl-4-nitro-
methyl- γ -pyrans
in Cyclohexan

In Abb.56 ist das IR-Spektrum wiedergegeben. Darin sind die asymmetrische und symmetrische Schwingung der Nitrogruppe bei 1540 und 1378 cm^{-1} zu erkennen, die Doppelbindungsbande bei 1702 cm^{-1} , sowie die Ätherbande bei 1103 cm^{-1} .

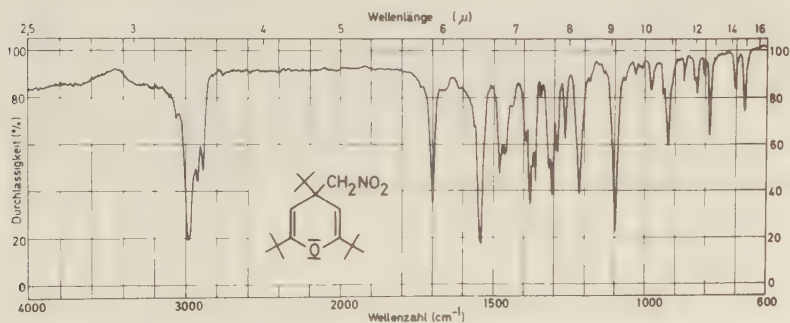
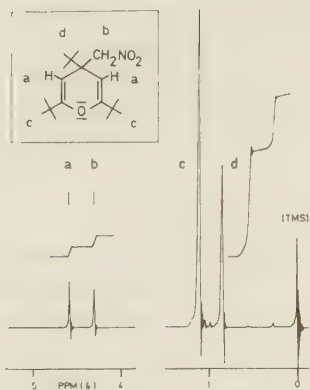


Abb.56 IR-Spektrum des 2,4,6-Tri-tert.-butyl-4-nitro-
methyl- γ -pyrans in KBr

Das in Abb.57 gezeigte NMR-Spektrum bestätigt die γ -Pyranstruktur:



Die beiden identischen tert.-Butylgruppen c liegen mit ihrem Protonensignal bei $\delta = -1,04$ ppm, den tert. Butylprotonen d ist das Signal bei $\delta = -0,85$ ppm zuzuordnen. Die beiden gleichgroßen Signale bei $\delta = -4,58$ und $4,30$ ppm stammen von den olefinischen Protonen a und von den Protonen b der Nitromethylgruppe.

Abb.57 NMR-Spektrum des 2,4,6-Tri-tert.-butyl-4-nitromethyl- γ -pyran in KBr

4.9. 2,2,8,8-Tetramethyl-5-tert.-butyl-4-nonen-dion-3,7 (54)

Mit KOH reagiert das Perylumsalz unter Ringöffnung zu dem ungesättigten Diketon 54; Die Ausbeute an hellgelbem Öl beträgt 56 %. Das 2,2,8,8-Tetramethyl-5-tert.-butyl-4-nonen-dion-3,7 (54) hat entsprechend seiner Struktur ein einfaches NMR-Spektrum, welches aus 5 Signalen besteht. Aus Abb.58 ist zu entnehmen, daß das olefinische Protonen a das Singulett bei $\delta = -6,56$ hervorruft, die zur Carbonylgruppe benachbarten Protonen b das Signal $\delta = -3,82$ ppm und die tert.-Butylprotonen c, d und e die Signale bei $\delta = -1,19$ ppm, $\delta = -1,08$ ppm und $\delta = -1,04$ ppm.

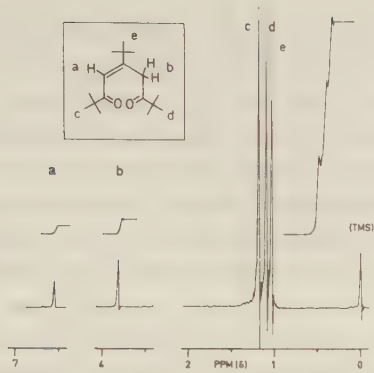


Abb.58 NMR-Spektrum des 2,2,8,8-Tetramethyl-5-tert.-butyl-4-nonen-dion-3,7 in CCl_4

Auch das in Abb.59 dargestellte IR-Spektrum stimmt mit der Struktur 54 überein.

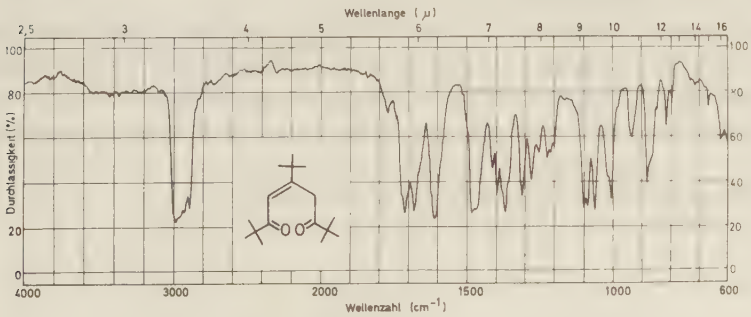


Abb.59 IR-Spektrum des 2,2,8,8-Tetramethyl-5-tert.-butyl-4-nonen-dion-3,7 (Film)

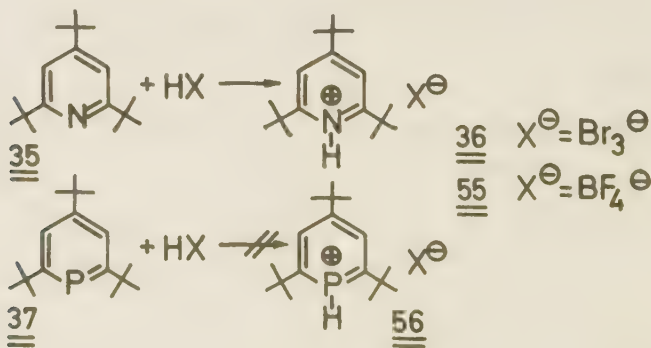
V. Reaktionen des 2,4,6-Tri-tert.-butylphosphorins

5.0. Vergleich zwischen 2,4,6-Tri-tert.-butylpyridin und 2,4,6-Tri-tert.-butylphosphorin

2,4,6-Tri-tert.-butylpyridin (35) und 2,4,6-Tri-tert.-butylphosphorin (37) sind sich in ihren spektroskopischen Eigenschaften sehr ähnlich. Diese Tatsache läßt sich aber nicht auf das chemische Verhalten der beiden Verbindungen übertragen. Die Unterschiede werden deutlich, wenn man die Verbindungen 35 und 37 auf ihre Basizität und ihre Oxydierbarkeit hin untersucht.

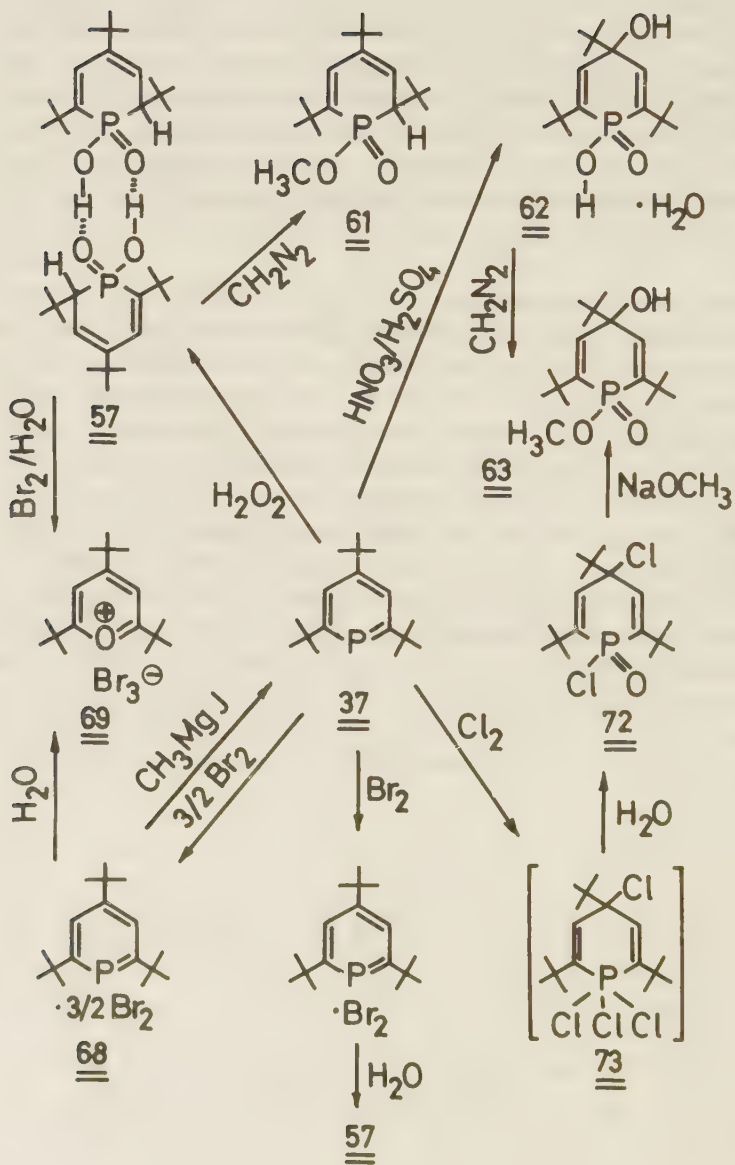
Die Basizität des 2,4,6-Tri-tert.-butylpyridins (35) ist der einer Hünig'schen Base analog: Die sperrigen tert.-Butylgruppen in 2- und 6-Stellung lassen nur die Addition eines Protons zu. Die Protonierung in stark saurer Lösung, beispielsweise mit ätherischer HBF_4 , liefert quantitativ 2,4,6-Tri-tert.-butylpyridinium-tetrafluoroborat (55) als weiße Kristalle vom Fp 209°C . Mit Brom in Gegenwart von Bromwasserstoff entsteht, wie schon auf S.39 bemerkt, 2,4,6-Tri-tert.-butylpyridinium-perbromid (36).

Entsprechende Versuche, das Phosphorin 37 zu protonieren, gelangen nicht, 37 wurde vollständig zurückerhalten. Der Grund für dieses Verhalten dürfte darin zu suchen sein, daß das freie Elektronenpaar des Phosphors über einen größeren Raum verteilt ist als dies beim Pyridin 35 der Fall ist: Das Phosphorin besitzt keine basischen Eigenschaften mehr.



Die Oxydation des 2,4,6-Tri-tert.-butylpyridins (35) zum N-Oxid war nicht möglich. Nach mehrstündigem Kochen von 35 in Eisessig mit einem Überschuß an 30 % wässriger H_2O_2 -Lösung wird 35 wieder zurückgewonnen. Auch mit Brom tritt keine Reaktion ein; nach längerem Stehen wird lediglich das Perbromid 36 isoliert. Für die mangelnde Reaktivität des Pyridins 35 sind vor allem die großen tert.-Butylgruppen verantwortlich, die nicht nur den Angriff eines Reaktionspartners am Ring verhindern, sondern auch den Stickstoff mit seinem freien Elektronenpaar erfolgreich abschirmen.

Dagegen reagiert das Phosphorin (37) sowohl mit Brom als auch mit Wasserstoffperoxid. Diese Reaktionsbereitschaft mag seinerseits durch den größeren Atomradius des Phosphors hervorgerufen werden, der vermutlich zu einer Aufweitung des Ringes und einer Spreizung der benachbarten tert.-Butylgruppen führt. Reaktionen am Phosphor sind somit sterisch nicht mehr so stark behindert. Darüberhinaus hat der Phosphor als Element der 3. Periode die Eigenschaft, seine Bindungszahl zu erhöhen, wobei stabile $p\pi d\pi$ -Bindungen, zum Beispiel mit Sauerstoff, gebildet werden. Durch diese zusätzliche Stabilisierung der Endprodukte ist das Phosphorin 37 im Gegensatz zum Pyridin 35 gegenüber Oxydationsmitteln ein reaktiver Reaktionspartner.



5.1. 2,4,6-Tri-tert.-butyl-2,4-cyclohexadien-1-sek.-phosphonsäure (57)²³⁾

Oxydiert man 2,4,6-Tri-tert.-butylphosphorin (37) in acetonischer Lösung mit 30 % wässriger Wasserstoffperoxid-Lösung, so erhält man weiße, bei 203° schmelzende Kristalle, die sich in polaren organischen Lösungsmitteln lösen, in Wasser jedoch unlöslich sind. Auf Grund des in Abb.60 wiedergegebenen Protonenresonanzspektrums ist dieser Substanz die Struktur der 2,4,6-Tri-tert.-butyl-2,4-cyclohexadien-1-sek.-phosphonsäure (57) zu erteilen.

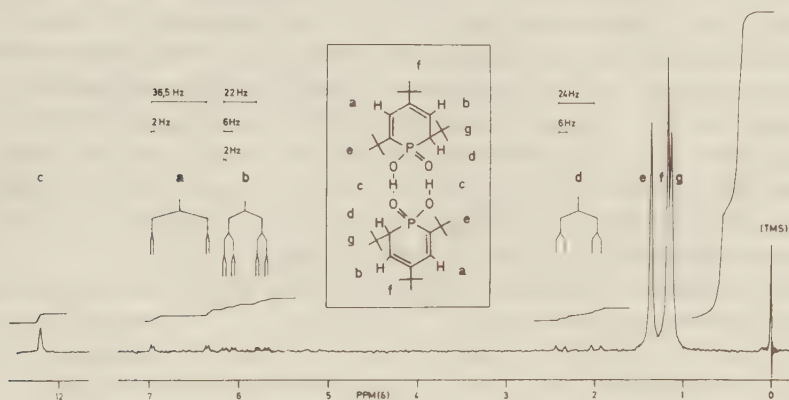


Abb.60 ¹H-NMR-Spektrum der 2,4,6-Tri-tert.-butyl-2,4-cyclohexadien-1-sek.-phosphonsäure in CDCl₃

Das Proton c ist infolge der Wasserstoffbrücke aus dem Elektronenverband des Sauerstoffs herausgelöst, sein Signal liegt deshalb bei $\delta = -12,2$ ppm. Das Proton a liefert 4 Signale bei $\delta = -6,63$ ppm. Es koppelt mit dem Phosphor in einer trans-Kopplung mit $J_1 = 36,5$ Hz und mit dem Proton b mit $J_2 = 2$ Hz. Das Protonensignal b bei $\delta = -5,92$ ist zu einem Oktett aufgespalten. Es koppelt mit dem Phosphor mit $J_3 = 22$ Hz, mit dem Proton d mit $J_4 = 6$ Hz und mit dem Proton a mit $J_2 = 2$ Hz. Das Signal des Protons d erscheint bei $\delta = -2,15$ ppm als

Quartett infolge Kopplung mit dem Phosphor mit $J_5 = 24$ Hz und mit Proton b mit $J_4 = 6$ Hz. Wie bei den α -Pyranen (S.50) liegen auch bei dieser unsymmetrischen Molekel die Protonensignale der drei tert.-Butylgruppen e, f und g bei unterschiedlichen Feldern, nämlich bei $\delta = -1,34$ ppm, $\delta = -1,15$ ppm und $\delta = -1,10$ ppm.

Phosphor-Kopplungen in offenkettigen und cyclischen Vinylphosphonaten liefern Kopplungskonstanten, die in denselben Größenordnungen liegen wie die hier gefundenen.²⁴⁾²⁵⁾

Durch Aufnahme des Phosphorkernresonanzspektrums ist es möglich, die Zuordnung der ^1H -NMR-Signale zu überprüfen. Abb.65 zeigt das ^{31}P -NMR-Spektrum der sek.-Phosphonsäure 57, aufgenommen in Pyridin als Lösungsmittel und mit Orthophosphorsäure als Standard. Der Mittelpunkt des symmetrischen Multipletts liegt bei $\delta = -33$ ppm und ist gegenüber dem Signal der Phosphorsäure nach schwachem Feld verschoben. Wie im unteren Teil der Abb.65 gezeigt, kann man das Multiplett aus den im ^1H -NMR-Spektrum beobachteten Phosphorkopplungen und den dazu gehörenden Konstanten J_1 , J_3 und J_5 rekonstruieren.

Das IR-Spektrum in Abb.61 enthält die für P-OH-Gruppen typischen Absorptionen zwischen 2600 cm^{-1} und 2900 cm^{-1} , 2200 cm^{-1} und 2400 cm^{-1} , sowie eine starke Absorption der P=O-Schwingung bei 1170 cm^{-1} .²⁶⁾

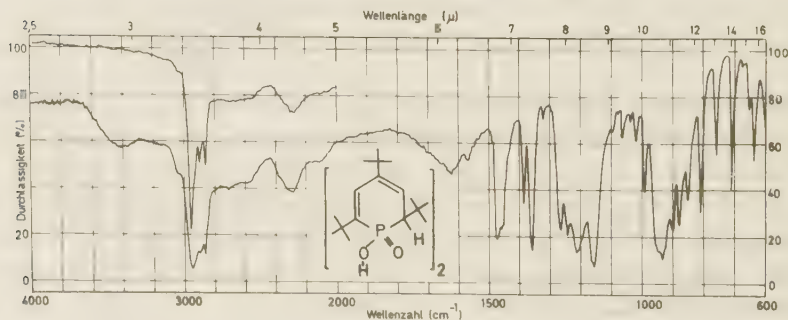


Abb.61 IR-Spektrum der 2,4,6-Tri-tert.-butyl-2,4-cyclohexadien-1-sek.-phosphonsäure in KBr, darüber in CCl_4

Osmometrisch und massenspektrometrisch ermitteltes Molgewicht zeigen, daß die Phosphonsäure 57 wie eine Carbonsäure in der dimeren Form vorliegt. Das Massenspektrum ist in Abb.62 wiedergegeben.

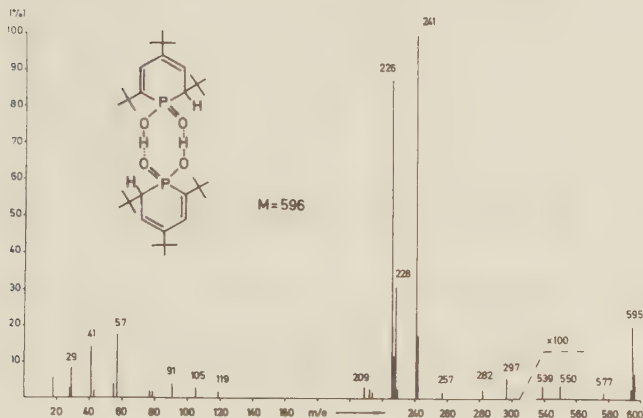


Abb.62 Massenspektrum der 2,4,6-Tri-tert.-butyl-2,4-cyclohexadien-1-sec.-phosphonsäure

In Abb.63 sind die UV-Spektren der Phosphonsäure 57 und ihres Methylesters eingezeichnet. Es ist festzustellen, daß bei 57 dem Absorptionsmaximum bei $\lambda_{\max} = 275 \text{ nm}$ mit $\epsilon_{\max} = 4075$ noch eine kurzwellige Absorption bei $\lambda = 237 \text{ nm}$ mit $\epsilon = 2925$ vorausgeht.

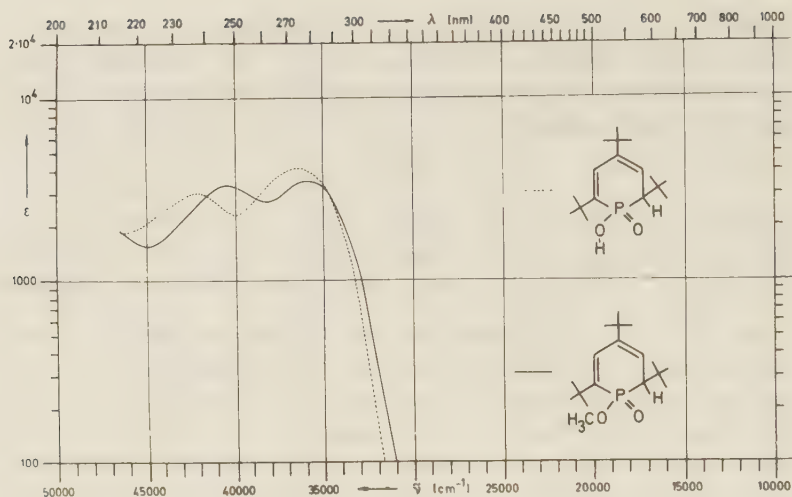
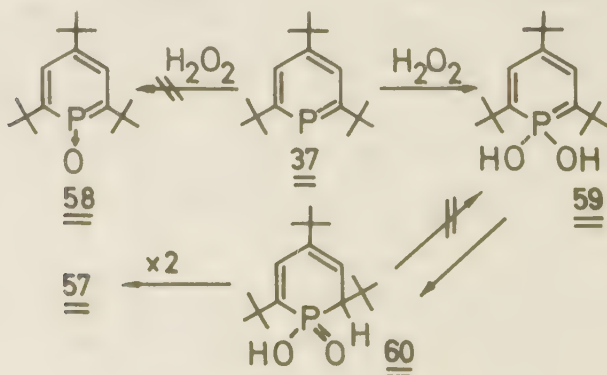


Abb. 63 UV-Spektrum der 2,4,6-Tri-tert.-butyl-2,4-cyclohexadien-1-sek.-phosphonsäure und des 2,4,6-Tri-tert.-butyl-2,4-cyclohexadien-1-sek.-phosphonsäure-methyl-esters

Die Oxydation von 37 mit H_2O_2 ist also nicht zum Phosphorin-oxid 58, sondern zunächst zu dessen Hydrat, dem P,P-Dihydroxyphosphorins 59 verlaufen. Dieses erleidet dann eine an die Keto-Enol-Tautomerie erinnernde Umlagerung zu 60. Etwa in einem tautomeren Gleichgewicht noch vorhandene Dihydroxyverbindung 59 läßt sich nicht nachweisen, auch ist 57 nicht durch Erhitzen auf 200° oder mit P_2O_5 zu dehydratisieren.



5.2. 2,4,6-Tri-tert.-butyl-2,4-cyclohexadien-1-sek.-phosphonsäure-methylester (61)

57 reagiert mit Diazomethan in ätherisch-methanolischer Lösung zum 2,4,6-Tri-tert.-butyl-2,4-cyclohexadien-1-sek.-phosphonsäure-methylester (61). Nach der Chromatographie an Kieselgel mit Benzol kristallisiert die Substanz zu farblosen Prismen mit dem $F_p = 51^\circ$.

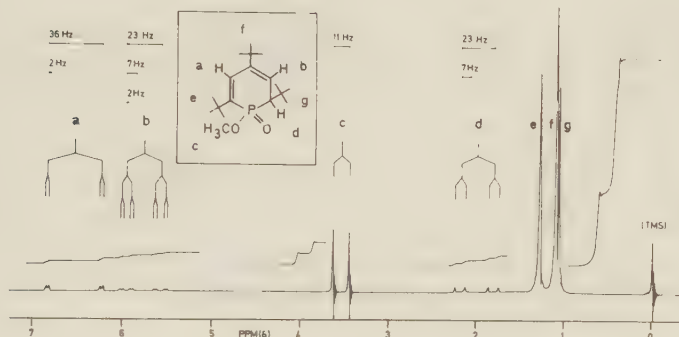


Abb.64 ^1H -NMR-Spektrum des 2,4,6-Tri-tert.-butyl-2,4-cyclohexadien-1-sek.-phosphonsäure-methylesters in CCl_4

Im Protonenresonanzspektrum der Abb.64 ist das Signal des sauren Protons c der Phosphonsäure 57 verschwunden, dafür erscheint das Signal der P-OCH_3 -Protonen c bei $\delta = -3,54$ ppm. Dies ist durch Kopplung mit dem Phosphor zu einem Dublett mit $J_5 = 11$ Hz aufgespalten. Das Protonensignal a bei $\delta = -6,52$ ppm ist wie bei 57 ein Quartett. Die Phosphorkopplungskonstante beträgt $J_1 = 36$ Hz. Das Oktett des Protons b bei $\delta = -5,75$ ppm enthält die Phosphorkopplungskonstante $J_3 = 23$ Hz, und die Protonenkopplungskonstanten $J_4 = 7$ Hz und $J_2 = 2$ Hz. Das Signal des Protons d ist durch den Phosphor mit $J_3 = 23$ Hz und durch Proton b mit $J_4 = 7$ Hz zu einem Quartett aufgespalten. Die Lage

der tert.-Butylprotonensignale e, f und g bei $\delta = -1,29$ ppm, $\delta = -1,10$ ppm und $\delta = -1,08$ ppm hat sich gegenüber 57 kaum verändert.

Im ^{31}P -NMR-Spektrum der Abb.66 liegt das Phosphorresonanzsignal wegen der Methylestergruppierung am Phosphor bei $\delta = -39,8$ ppm. Auch hier läßt sich das 11-Linien-Spektrum mit Hilfe der verschiedenen Phosphor-Protonen-Kopplungen und den dazu gehörenden Konstanten befriedigend rekonstruieren.

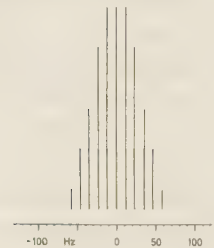
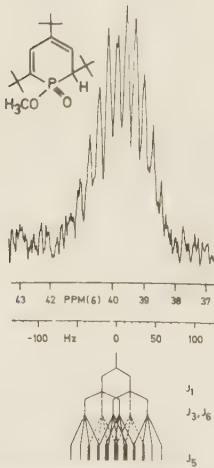


Abb.65 ^{31}P -NMR-Spektrum der
2,4,6-Tri-tert.-butyl-2,4-cyclohexadien-1-
sek.-phosphonsäure in Pyridin

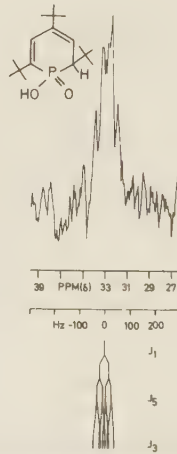


Abb.66 ^{31}P -NMR-Spektrum des
2,4,6-Tri-tert.-butyl-2,4-cyclohexadien-1-
sek.-phosphonsäuremethylesters in Benzol

Das Molgewicht $M = 312$ geht aus dem Massenspektrum der Abb.67 hervor. Der Verlust der Masse 56, die wahrscheinlich von Isobutylene herrührt, führt zur Masse 256, dem intensivsten Massenpeak. Die Masse 241 tritt gleich stark auf und entsteht durch Abspaltung der Estermethylgruppe aus dem Fragment 256.

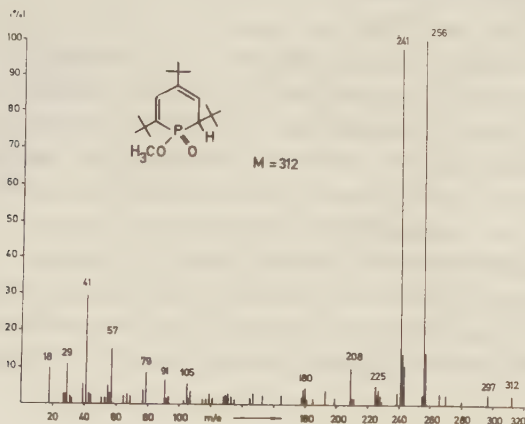


Abb.67 Massenspektrum des 2,4,6-Tri-tert.-butyl-2,4-cyclohexadien-1-sek.-phosphonsäure-methylesters

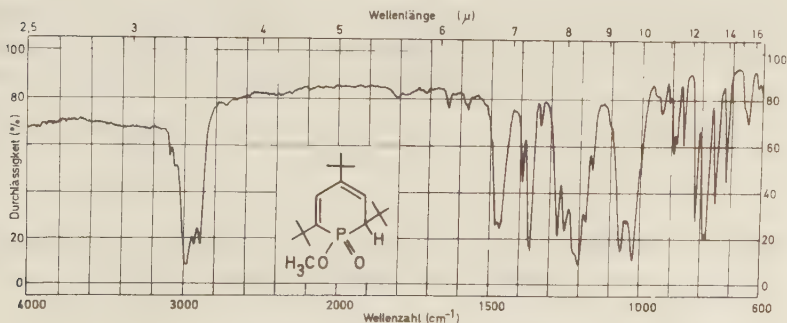


Abb.68 IR-Spektrum des 2,4,6-Tri-tert.-butyl-2,4-cyclohexadien-1-sek.-phosphonsäure-methylesters

Aus Abb.63 ist zu entnehmen, daß die UV-Absorption gegenüber 57 nach längeren Wellen verschoben ist: $\lambda_{\max} = 278 \text{ nm}$, $\epsilon_{\max} = 3460$. Die kurzwellige Absorption liegt bei $\lambda = 247 \text{ nm}$ mit $\epsilon = 3300$.

5.3. 2,4,6-Tri-tert.-butyl-4-hydroxy-2,5-cyclohexadien-1-sek.-phosphonsäure (62)

Wird die Lösung von 37 in Essigsäure zu einer auf 0° gekühlten Lösung von gleichen Teilen HNO_3 und H_2SO_4 ebenfalls in Essigsäure zugetropft, so werden neben 11 % sek.-Phosphonsäure 57 eine weitere sek.-Phosphonsäure zu 25 % isoliert. Deren Abtrennung von 57 erfolgt durch Ausschütteln mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung, nachfolgendem Ansäuern der wässrigen Phase und nochmaliger Extraktion mit Äther.

Die bei 167° schmelzenden weißen Kristalle zeigen im IR-Spektrum, abgebildet in Bild 69, neben breiten O-H-Banden zwischen 3600 und 3200 cm^{-1} und 2400 und 2200 cm^{-1} noch die P=O-Bande bei 1140 cm^{-1} und die C=C-Doppelbindungsbande bei 1640 cm^{-1} .

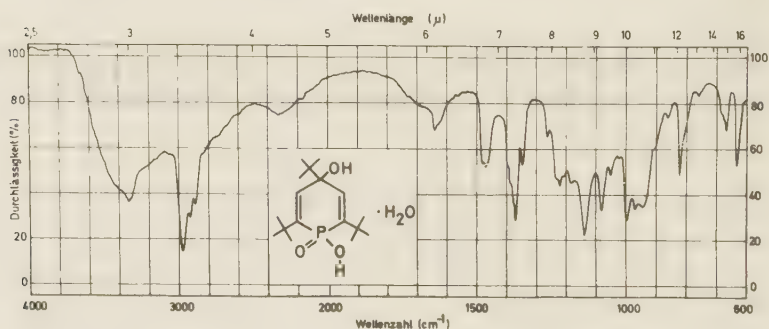


Abb.69 IR-Spektrum der 2,4,6-Tri-tert.-butyl-4-hydroxy-2,5-cyclohexadien-1-sek.-phosphonsäure in KBr

Aus dem ^1H -NMR-Spektrum der Abb.70 ist zu entnehmen, daß die Struktur der bei 167° schmelzenden Substanz eine dem Phosphorin ähnliche Symmetrie hat, denn die beiden tert.-Butylprotonensignale bei $\delta = -1,44$ ppm und $1,12$ ppm verhalten sich in ihren Intensitäten wie $18 : 9$. Die beiden äquivalenten Ringprotonen bei $\delta = -6,58$ ppm sind nur durch eine Phosphorkopplung mit $J = 37$ Hz zu einem Dublett aufgespalten.

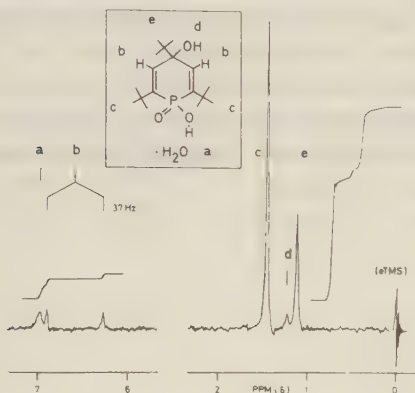


Abb.70

^1H -NMR-Spektrum der 2,4,6-Tri-tert.-butyl-4-hydroxy-2,5-cyclohexadien-1-sec.-phosphonsäure in CDCl_3

Dem Protonenresonanzspektrum wird man nur dann gerecht, wenn man der sek.-Phosphonsäure die Formel 62 (S.64) mit einem zusätzlichen Mol H_2O erteilt. Das Signal bei $\delta = -6,95$ ppm mit der Intensität 3 verschwindet nach kurzem Schütteln mit D_2O , das Signal bei $\delta = -1,23$ ppm mit der Intensität 1 bleibt erhalten. Deshalb ordne ich das Signal a dem P-O-H-Proton und den H_2O -Protonen zu und das Signal d dem C-O-H-Proton d.

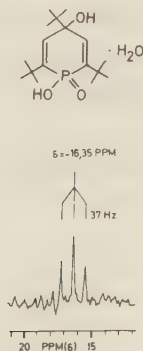


Abb.71

^{31}P -NMR-Spektrum der 2,4,6-Tri-tert.-butyl-4-hydroxy-2,5-cyclohexadien-1-sec.-phosphonsäure in Pyridin

Das ^{31}P -NMR-Spektrum, aufgenommen in Pyridin als Lösungsmittel, zeigt die auf S.73 stehende Abb.71. Die chemische Verschiebung des Phosphorsignals liegt mit $\delta = -16,35$ ppm im Bereich der Phosphorsäuren. Infolge Kopplung mit den beiden äquivalenten Ringprotonen ist das Phosphorsignal zu einem Triplett mit der Kopplungskonstanten $J = 37$ Hz aufgespalten. Die Tatsache, daß 62 keine UV-Absorption hat, steht mit der angenommenen Struktur, die nur isolierte Doppelbindung enthält, im Einklang. Die größte Masse im Massenspektrum der Abb.72 bei 314 ist das Molekulargewicht der Substanz ohne Wasser. Die Abspaltung einer tert.-Butylgruppe führt zur Masse 258 mit der größten Häufigkeit.

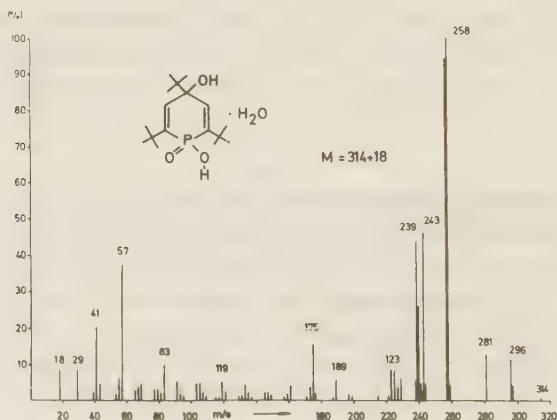


Abb.72 Massenspektrum der 2,4,6-Tri-tert.-butyl-4-hydroxy-2,5-cyclohexadien-1-sek.-phosphonsäure

Die Struktur 62 wird schließlich durch die Umsetzung in den Methylester mit Diazomethan erhärtet.

5.4. 2,4,6-Tri-tert.-butyl-4-hydroxy-2,5-cyclohexadien-1-
sek.-phosphonsäuremethylester (63)

Die Methylierung mit Diazomethan erfolgt in 68 % Ausbeute. Es werden weiße Nadeln isoliert, die im ultravioletten Spektralbereich, wie zu erwarten, keine Absorption haben, deren $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in Abb. 73 aber zeigt, daß die Mischung zweier Isomere vorliegt.

Ihre Trennung gelingt durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit einem Benzol/Methanol-Gemisch 7 : 1 als Eluierungsmittel. Das Protonenresonanzspektrum der beiden getrennten Isomeren zeigt Abb. 74. Bei einem Vergleich mit dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der zugehörigen Säure 62 (Abb.70) stellt man fest, daß die Protonensignale der sauren Protonen verschwunden sind und dafür die P-O-CH₃-Protonensignale erscheinen.

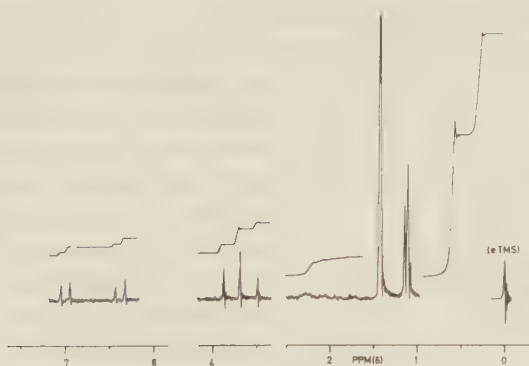


Abb.73 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Isomerengemisches von
2,4,6-Tri-tert.-butyl-4-hydroxy-1-sec.-phosphon-
säuremethylester in CDCl_3

Die Protonensignale der P-O-CH₃-Gruppen sind es auch, deren chemische Verschiebungen am stärksten voneinander abweichen. Bei Form I liegt dieses Signal mit $\delta = - 3,74$ ppm um 0,18 ppm bei schwächerem Feld als das P-O-CH₃-Signal der Form II mit der chemischen Verschiebung $\delta = - 3,56$ ppm. Von methylsubstituierten Cyclohexanderivaten weiß man, daß die Protonensignale axial stehender Methylgruppen bei schwächerem Feld erscheinen als equatorial stehende.²⁷⁾ Dieselbe Beobachtung ist auch an Cyclohexanen gemacht worden, die Acetylgruppen in e-Stellung tragen. R.U.Lemieux¹³⁾ hat gezeigt, daß die Signale axialer Acetylprotonen bei schwächerem Feld liegen als die equatorialer.

Im Falle des sek.-Phosphonsäuremethylesters 63 sollte demnach die Form I dem Isomeren entsprechen, bei dem die O-CH₃-Gruppe in axialer Stellung steht, die Form II dem Isomeren mit der O-CH₃-Gruppe in equatorialer Stellung. Diese Zuordnung kann aber nicht als endgültig angesehen werden, da es nicht klar ist, ob man von substituierten Cyclohexanen auf Phosphor enthaltende Cyclohexadiene schließen darf.

Die übrigen NMR-Daten betragen bei Form I:

Für die tert.-Butylprotonen d und e: $\delta = - 1,37$ ppm und $\delta = - 1,05$ ppm, für das C-OH-Proton c: $\delta = - 1,88$ ppm, für die Ringprotonen a: $\delta = - 6,57$ ppm;

bei Form II:

Für die tert.-Butylprotonen d' und e': $\delta = - 1,41$ ppm und $\delta = - 1,13$ ppm, für das C-OH-Proton c': $\delta = - 2,03$ ppm und für die Ringprotonen a': $\delta = - 6,69$ ppm.

Wie man aus den Abb. 76 und 77 entnehmen kann, ist die IR-Absorption bei Form I und Form II bis 8μ praktisch gleich, erst über 8μ treten Unterschiede auf. Die in CCl₄-Lösung vermessene OH-Bande der Form I liegt bei 3595 cm^{-1} , die der Form II bei 3599 cm^{-1} ; sie deuten bei keiner der beiden Formen auf eine transannulare Wasserstoffbrücke hin.

Zum Vergleich untereinander dargestellt sind in Abb. 76 und 77 die IR-Spektren und in Abb. 78 und 79 die Massenspektren der beiden Isomeren.

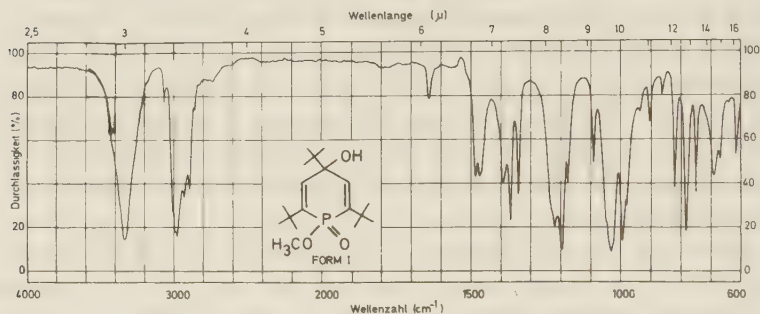


Abb.76 IR-Spektrum des 2,4,6-Tri-tert.-butyl-4-hydroxy-1-sek.-phosphonsäuremethylesters, Form I in KBr

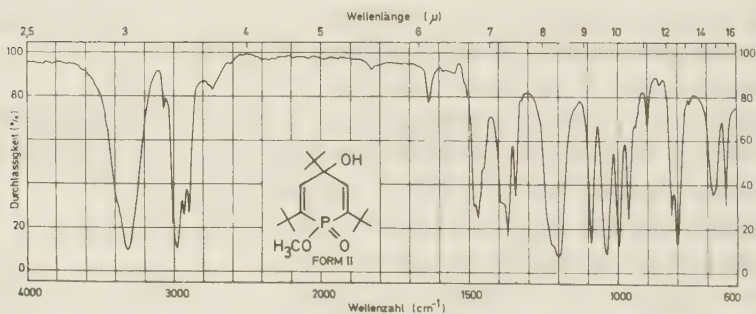


Abb.77 IR-Spektrum des 2,4,6-Tri-tert.-butyl-4-hydroxy-1-sek.-phosphonsäuremethylesters, Form II in KBr

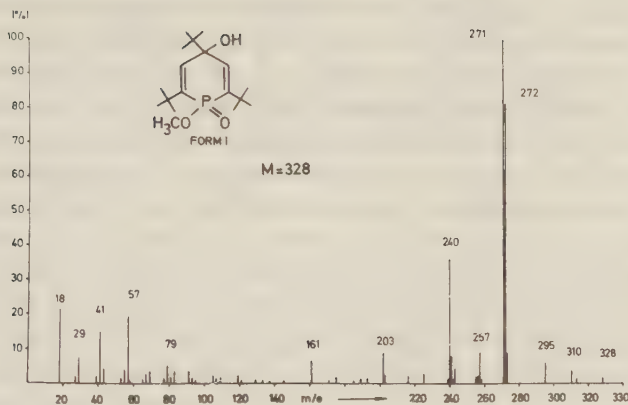


Abb.78 Massenspektrum des 2,4,6-Tri-tert.-butyl-4-hydroxy-1-sek.-phosphonsäuremethylesters Form I

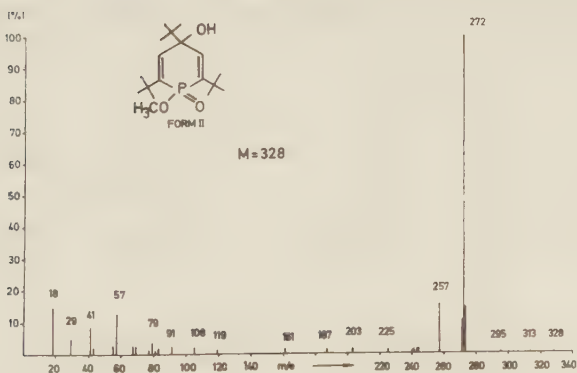


Abb.79 Massenspektrum des 2,4,6-Tri-tert.-butyl-4-hydroxy-1-sek.-phosphonsäuremethylesters Form II

5.5. Bromierung des 2,4,6-Tri-tert.-butylphosphorins

Läßt man Brom auf eine Lösung von 2,4,6-Tri-tert.-butylphosphorin (37) in CCl_4 oder einem anderen halogenierten Lösungsmittel einwirken, so färbt sich die Lösung gelb, und über der Lösung entweicht Bromwasserstoff. Da der Wasserstoff nicht aus den tert.-Butylgruppen stammen kann, muß man auf die Beteiligung von Luftsauerstoff an der Reaktion schließen. Tatsächlich wird bei der gleichen Bromierung unter Feuchtigkeitsausschluß und unter scharf getrocknetem Stickstoff kein Bromwasserstoff entwickelt. Vielmehr färbt sich die Lösung anfangs rot, und nach Zugabe eines Mols Brom tief weinrot. Nach Abziehen des Lösungsmittels hinterbleibt ein ebenso gefärbtes Öl, welches nicht zum Kristallisieren gebracht werden konnte. Sein NMR-Spektrum ist gegenüber dem des Phosphorins unverändert geblieben, lediglich die Kopplungskonstante der Ringprotonen hat sich von 6 Hz auf 7 Hz erhöht. Wie aus Abb. 80 hervorgeht, zeigt das Öl im UV-Spektrum mehrere Absorptionen. Man kann annehmen, daß das π -Elektronensystem im Phosphorinring erhalten geblieben ist.

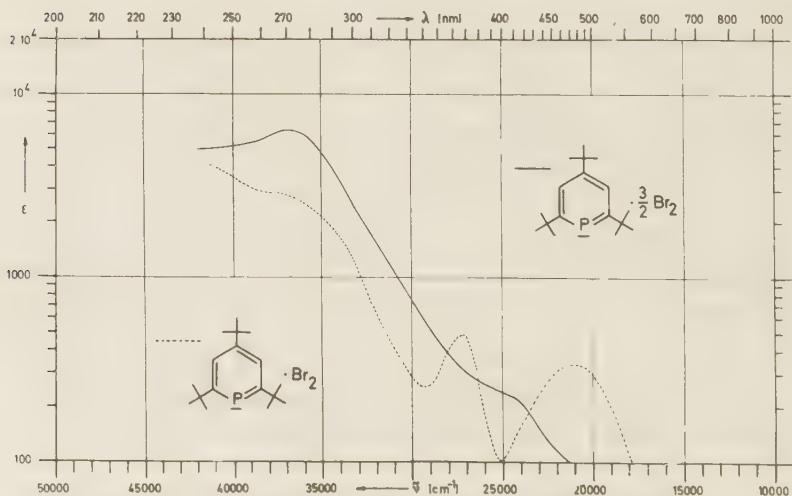
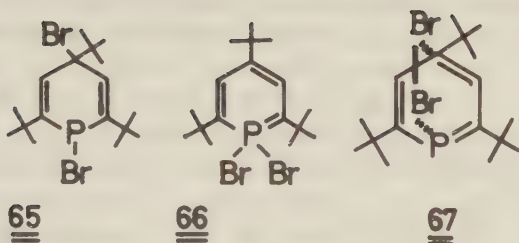


Abb.80 UV-Spektrum von Bromierungsprodukten des 2,4,6-Tri-tert.-butyl-phosphorins



Struktur 65 scheidet also aus, da sie kein konjugiertes Doppelbindungssystem enthält. Die beiden anderen Strukturen 66 und 67 werden sowohl dem NMR- als auch dem UV-Spektrum gerecht; wegen der tiefen Färbung ist aber die charge-transferartige Bindung des Broms, wie sie in Struktur 67 dargestellt ist, die wahrscheinlichere.

Läßt man Wasser auf das Bromierungsprodukt einwirken, wird HBr entwickelt, die Färbung verschwindet, und man isoliert zu 47 % die sek.-Phosphonsäure 57.

Setzt man aber die Bromierung des Phosphorins 37 weiter fort, so fällt nach Zugabe von 3/2 Mol Brom eine tief gelbe Festsubstanz aus, die in Petroläther unlöslich ist und unter Stickstoff aufbewahrt werden kann.

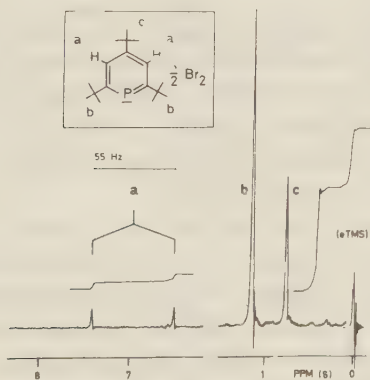
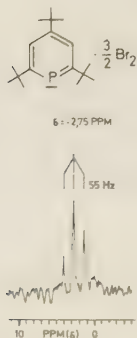


Abb. 81 ^1H -NMR-Spektrum des
2,4,6-Tri-tert.-butyl-
phosphorins mit 3/2
Brom in flüssigem SO_2
bei -20°C

Aus dem Protonenresonanzspektrum in Abb. 81 geht wieder eine dem Phosphorin 37 ähnliche symmetrische Struktur hervor. Auf die tert.-Butylprotonen b ist das doppelt so intensive Signal bei $\delta = -1,13$ ppm zurückzuführen wie das der tert.-Butylprotonen c bei $\delta = -0,75$ ppm. Die Ringprotonen a bei $\delta = -6,96$ ppm koppeln mit einer Kopplungskonstanten von 55 Hz mit dem Phosphor. Daß es sich tatsächlich um eine Phosphorkopplung handelt,



beweist das ^{31}P -NMR-Spektrum in Abb. 82. Das Triplet des Phosphors erscheint bei $\delta = -2,75$ ppm und zeigt ebenfalls die Kopplung von 55 Hz.

Abb.82 ^{31}P -NMR-Spektrum des 2,4,6-Tri-tert.-butylphosphorins mit 3/2 Brom in flüssigem SO_2

Die UV-Absorption hat sich, wie aus Abb. 80 zu entnehmen ist, gegenüber der des Bromierungsproduktes 64 verändert.

Das Analysenergebnis zeigt, daß 3/2 Mol Brom zu einem Mol Phosphorin 37 gehören.

Um zu prüfen, ob und wo im Phosphorinmolekül das Brom gebunden ist, habe ich mit Methylmagnesiumjodid umgesetzt und dabei das Phosphorin 37 in 51 % Ausbeute zurückgewonnen. Ebenfalls 37 liefert die Reaktion mit rotem Phosphor zu 50 %. Daraus muß geschlossen werden, daß das Brom wieder als Charge-Transfer-Komplex mit dem Phosphorin 37 verbunden ist.

Löst man 68 in Äthylenchlorid und lässt an der Luft stehen, so beobachtet man HBr-Entwicklung, und nach einigen Stunden lassen sich durch Zusatz von Äther gelbe Nadeln isolieren, deren Analyse und spektroskopische Messergebnisse zeigen, daß es sich um das 2,4,6-Tri-tert.-butylpyrylium-perbromid (69) handelt. Die Ausbeute der bei 209° schmelzenden Substanz beträgt 46 %.

Abb.83 zeigt das IR-Spektrum. Der Vergleich mit dem des Pirylium-tetrafluoroborates 9 ergibt, daß alle Banden, außer der BF_4 -Absorption wiederzufinden sind.

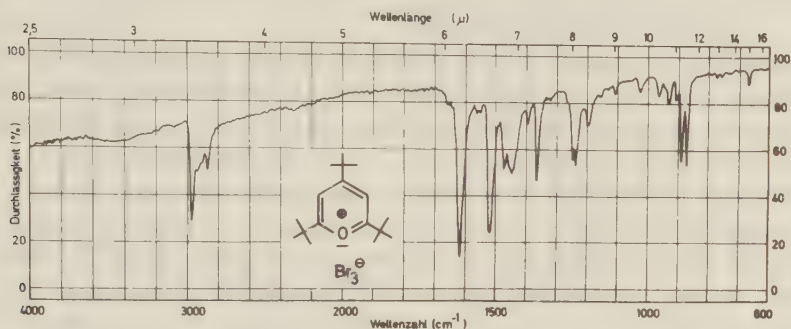
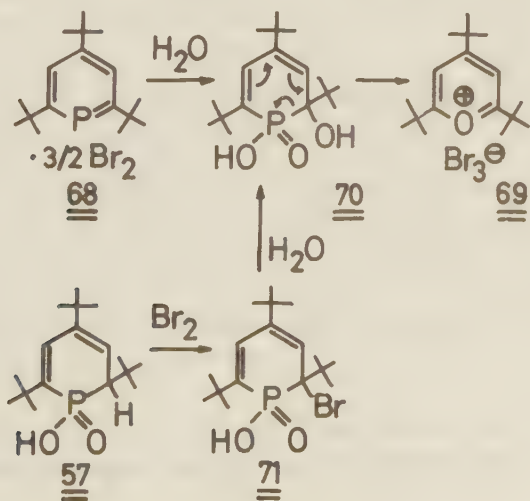


Abb.83 IR-Spektrum des 2,4,6-Tri-tert.-butylpyrylium-perbromids in KBr

Die Bildung von 69 aus dem bromierten Phosphorin 68 muß man sich durch Angriff eines OH^- an eines der positivierten α -Kohlenstoffatome von 68, Ringöffnung und anschließendem Ringschluß zu 69 unter Austritt von Phosphat erklären.



Für diesen Mechanismus spricht auch die Tatsache, daß bei der Bromierung von 57 ebenfalls Pyryliumperbromid 69 in 21 % Ausbeute entsteht.

5.6. 2,4,6-Tri-tert.-butyl-4-chlor-2,5-cyclohexadien-1-sek.-phosphonsäurechlorid (72)

Es erschien interessant, im Anschluß an die Bromierung des Phosphorins 37, die nur zu einer Additionsverbindung führt, die Chlorierung zu untersuchen, da hier wegen des kleineren Radius des Chloratoms eine Bindung des Chlors an Kohlenstoff oder Phosphor erwartet werden konnte. Die Chlorierung von 37 in Tetrachlorkohlenstoff verläuft exotherm; Ein zunächst ausfallendes Öl kristallisiert beim Abkühlen zu schwach gelb gefärbten, in Petroläther unlöslichen Kristallen. Das Protonenresonanzspektrum zeigt 4 Signale mit dem Intensitätsverhältnis 1 : 1 : 18 : 9. Bei $\delta = -6,40$ ppm liegt das Dublett der Ringprotonen, die Kopplungskonstante mit dem Phosphor beträgt 39 Hz. Das Protonensignal der tert.-Butylgruppen in 2- und 6-Stellung erscheint als Singulett bei $\delta = -1,45$ ppm, das der tert.-Butylgruppe in 4-Stellung bei $\delta = -1,18$ ppm.

Dem Massenspektrum der Abb.85 ist das Molgewicht 350 zu entnehmen. Danach und nach dem Analyseergebnis ist der Substanz die Struktur des 2,4,6-Tri-tert.-butyl-4-chlor-2,5-cyclohexadien-1-sek.-phosphonsäurechlorids (72) zuzuordnen.

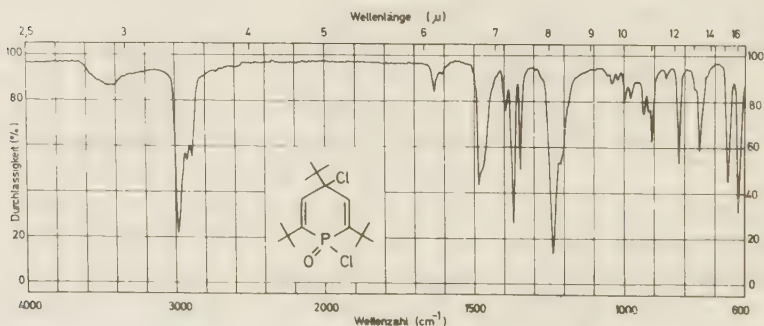


Abb.84 IR-Spektrum des 2,4,6-Tri-tert.-butyl-4-chlor-2,5-cyclohexadien-1-sek.-phosphonsäurechlorids in KBr

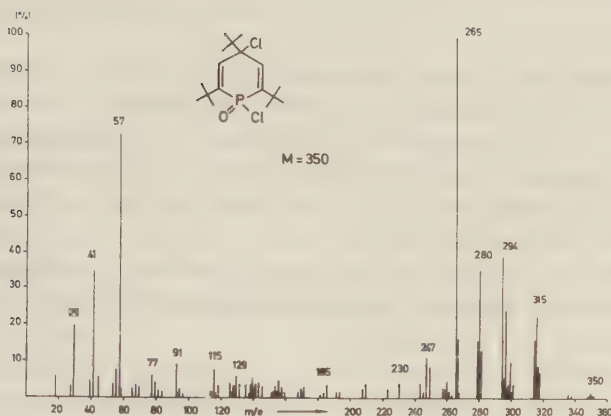


Abb.85 Massenspektrum des 2,4,6-Tri-tert.-butyl-4-chlor-2,5-cyclohexadien-1-sec.-phosphonsäurechlorids

Die Bildung von 72 verläuft wahrscheinlich über das Phosphonsäuretrichlorid 73, das aber an der Luft schnell in das Phosphonsäurechlorid 72 übergeht.

Bei der Reaktion von 72 mit 10 % Natriummethylat-Lösung erhält man zu 68,5 % das Isomerengemisch des Phosphonsäuremethyl-esters 63. Auf diese Weise sind nun auch Phosphonsäureester anderer Alkohole zugänglich geworden.

Zusammenfassung:

Die Synthese des bisher unbekannten 2,4,6-Tri-tert.-butylpyrylium-tetrafluoroborats (9) wird beschrieben. Sie verläuft über das 2,2,6,6-Tetramethyl-5-heptenon-3 (7) und das 5-Methoxy-2,2,6,6-Tetramethylheptanon-3 (6) zum 2,2,8,8-Tetramethyl-5-tert.-butyl-nonandion-3,7 (8), mit dem dann der oxydative Ringschluß durchgeführt wird. Auch 2,6-Di-tert.-butylpyrylium-tetrafluoroborat (16) wird über das 5-Methoxy-2,2-dimethylpentanon-3 (11) und das nicht isolierbare 2,2,8,8-Tetramethyl-nonandion-3,7 (15) dargestellt.

In Nebenreaktionen entsteht das 1,3,5-Tri(Trimethylacetyl)cyclohexan (13). Bei der Reaktion von 6 mit Tetrafluoroborsäure gelingt es, erstmals das stabile Fünfring-carboxoniumsalz 24 zu isolieren. Die Einwirkung von Basen auf 24 führt zu drei Isomeren: Dem Dihydrofuranderivat 29 und den ungesättigten Ketonen 30 und 31. Weiterhin werden das phenylsubstituierte Carboxoniumsalz 33 und noch das aliphatisch substituierte Carboxoniumsalz 34 synthetisiert.

Das Pyryliumsalz 9 reagiert mit Methylmagnesiumbromid zum α -Pyran 42, mit Natriummethylat zum α -Pyran 39 und mit Kalium-tert.-butylat zum Di(α -pyranyl)äther 41. Die Nitromethankondensation liefert nicht das 2,4,6-Tri-tert.-butyl-nitrobenzol (50); sondern 2,4,6-Tri-tert.-butyl-4-nitromethyl - χ -pyran (51). Es lagert sich nicht in das α -Pyran 52 um.

Das 2,4,6-Tri-tert.-butyl-phosphorin (37) läßt sich mit H_2O_2 zur 2,4,6-Tri-tert.-butyl-2,4-cyclohexadien-1-sek.-phosphonsäure (57) und mit Salpetersäure zur 2,4,6-Tri-tert.-butyl-4-hydroxy-2,5-cyclohexadien-1-sek.-phosphonsäure (62) oxydieren. Die sek.-Phosphonsäuren 57 und 62 sind mit Diazomethan in die Methylester 61 und 63 zu überführen. Die Bromierung von 37 liefert das gelb gefärbte Phosphorin mit $3/2$ Mol Brom, die Chlorierung das sek.-Phosphonsäurechlorid 72.

Alle Verbindungen werden spektroskopisch untersucht.

EXPERIMENTELLER TEIL

Vorbemerkung

Schmelzpunkte

wurden mit dem Heizmikroskop RCH der Firma C. Reichert, Wien bestimmt.

Verbrennungsanalysen

wurden bei Dr. O. Pfundt, Göttingen, Firma Beller, Göttingen und A. Bernhardt, Mülheim/Ruhr ausgeführt, die mit ^{x)} bezeichneten Analysen von Herrn Dr. H. Klamberg, Marburg.

IR-Spektren

wurden mit dem Spektrographen Beckmann IR-8 gemessen,

UV-Spektren

am Spektrographen Cary 14

¹H-NMR-Spektren am Gerät Varian S-60 A

³¹P-NMR-Spektren am Gerät Varian A 100

ESR-Spektren am Gerät Varian V 4501/A.

Die gaschromatographischen Trennungen wurden am Gaschromatographen Aerograph 500 durchgeführt.

Beschreibung der Versuche

1.1. 2,2,6,6-Tetramethyl-4-heptenon-3 (I)

Die Mischung aus 86 g (1 Mol) frisch destilliertem Trimethylacetaldehyd, 100 g (1 Mol) Pinakolon und 540 g (1 Mol) 10 % Natriummethylat-Lösung in Methanol wird 4 Stunden am Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten gibt man 500 ml Wasser hinzu und extrahiert 5 bis 6 Mal mit je 200 ml-Portionen Äther. Die vereinigten Ätherphasen wäscht man danach solange mit Wasser, bis das Wasser neutrale Reaktion zeigt. Dann wird die Ätherphase abgetrennt, mit CaCl_2 getrocknet und nach Abdestillieren des Äthers das zurückbleibende Öl unter vermindertem Druck destilliert. Die Fraktion von 80 bis 85°C und 21 mm Druck ist eine Mischung aus 2,2,6,6-Tetramethyl-4-heptenon-3 (I) und 5-Methoxy-2,2,6,6-Tetramethylheptanon-3 (g). Um die Kristallisation in der Destillationsapparatur zu vermeiden, muß beim Destillieren die Kühlung abgestellt werden und der Kühler mit der Vorlage von außen erwärmt werden. Man erhält 123 g teils kristallines Produkt; die Ausbeute beträgt für g und I zusammen 67 %.

Zur Synthese des 2,2,8,8-Tetramethyl-5-tert.-butyl-nonandion-3,7 (8) verarbeitet man das Reaktionsprodukt in dieser Form weiter.

Um I sauber abzutrennen, benutzt man einen präparativen Gaschromatographen. Mit einer 2 m- Polyglykolsäule 50 000 und bei 160°C erhält man zwei Fraktionen. Aus dem Flächenverhältnis des Gaschromatogrammes ist zu entnehmen, daß die beiden Fraktionen etwa im Verhältnis 1 : 1 vorliegen. Das erste Produkt ist I, welches in der Vorlage sofort kristallisiert. $F_p = 43^\circ\text{C}$.

Analyse:

4,129 mg Subst.:	11,945 mg CO_2	4,480 mg H_2O
$\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}$ (168,28)	Ber.: C 78,57	H 11,90
	Gef.: C 78,94	H 12,12

1.2. 5-Methoxy-2,2,6,6-tetramethyl-heptanon-3 (6)

6, eine farblose Flüssigkeit, ist die zweite Fraktion der gaschromatographischen Trennung des Reaktionsgemisches aus 6 und 7.

Analyse:

4,839 mg Subst.: 10,124 mg CO₂ 4,130 mg H₂O

C₁₂H₂₄O₂ (200,32) Ber.: C 72,06 H 12,09

Gef.: C 71,94 H 12,1

1.3. 2,2,8,8-Tetramethyl-5-tert.-butyl-nonandion-3,7 (8)

In einem 250 ml Dreihalskolben mit Rührer, Rückflußkühler und Tropftrichter werden unter Eiskühlung und Feuchtigkeitsausschluß zu 20 g (0,1 Mol) 30 % Natriumamid-Suspension in Benzol 10 g (1/10 Mol) Pinakolon zugetropft. Nach dem Entfernen des Eisbades gibt man wieder tropfenweise 18,2 g (1/10 Mol) der Mischung aus 6 und 7, gelöst in 30 ml Benzol, hinzu, so dass der Kolbeninhalt konstant am Sieden gehalten wird. Danach läßt man noch eine Stunde bei Zimmertemperatur rühren und gießt dann den Kolbeninhalt in 200 ml Wasser. Danach wird 5 bis 6 Mal mit jeweils 200 ml Äther extrahiert. Die Ätherlösung wird über CaCl₂ getrocknet, der Äther abdestilliert und das zurückbleibende 1,5-Diketon 8 kristallisieren lassen. Zur Synthese des 2,4,6-Tri-tert.-butyl-pyryliumsalzes 9 wird das Produkt in dieser Form weiterverarbeitet. Die Reindarstellung von 8 geschieht durch Umkristallisation aus Äthanol/Wasser. Man erhält in 85 % Ausbeute 21,4 g weiße Nadeln, Fp = 53°C.

Analyse:

3,947-3 mg Subst.: 11,042 mg CO₂ 4,225 mg H₂O

C₁₇H₃₂O₂ (268,4) Ber.: C 76,08 H 12,01

Gef.: C 76,40 H 11,98

1.4. 2,4,6-Tri-tert.-butylpyrylium-tetrafluoroborat (9)

26,8 g (1/10 Mol) 1,5-Diketon 8 und 33,0 g (1/10 Mol) frisch hergestellten Triphenylcarbonium-tetrafluoroborat werden eine Stunde in 60 ml Essigsäure gekocht, danach abkühlen lassen und in 2 l Äther gegossen. Das 2,4,6-Tri-tert.-butylpyrylium-tetrafluoroborat (9) kristallisiert sofort. Man läßt über Nacht im Eisschrank stehen, filtriert ab und fällt die Festsubstanz einmal aus Äthylenchlorid durch Zugabe von Äther um. Es werden 25,2 g weiße Nadeln vom Fp = 216°C isoliert. Die Ausbeute beträgt 75 % bezogen auf 8, 42,6 % bezogen auf den Trimethylacetaldehyd.

Analyse:

4,255 mg Subst.:	9,468 mg CO ₂	3,375 mg H ₂ O
(C ₁₇ H ₂₉ O)BF ₄ (336,2)	Ber.: C 60,74	H 8,70
	Gef.: C 60,72	H 8,81

2.1. 5-Methoxy-2,2-dimethyl-pentan-3 (11)

Ein 2 l-Zweihalskolben mit Rückflußkühler und einem weiten Gaseinleitungsrohr wird über das Gaseinleitungsrohr mit einem 250 ml-Kolben verbunden, der einen seitlichen Belüftungshahn trägt. In dem Zweihalskolben werden 540 g (1 Mol) 10 % Natriummethylat-Lösung in Methanol und 100 g (1 Mol) Pinakolon am Rückfluß gekocht. Gleichzeitig leitet man Formaldehyd in die Reaktionslösung ein, nachdem man den 250 ml-Kolben mit 30 g Paraformaldehyd gefüllt hat und mit Hilfe eines Heizpilzes erhitzt. Die Reaktion ist beendet, sobald der Paraformaldehyd vollständig verbraucht ist. Die Heizungen werden abgestellt und der zur Formaldehydentwicklung benutzte Kolben belüftet. Die Reaktionslösung wird mit 1 l Wasser verdünnt und in 500 ml-Portionen nacheinander jeweils dreimal mit Äther extrahiert. Die Ätherextrakte werden vereinigt, und nach dem Trocknen über CaCl₂ wird der Äther abdestilliert. Es

hinterbleiben 116 g hellgelbes Öl. Die fraktionierte Vakuumdestillation über eine 50 cm lange Vigreux-Kolonnen liefert bei 15 mm Druck zwei Fraktionen:

Bei 67-69°C 45,4 g einer farblosen Flüssigkeit, das 5-Methoxy-2,2-dimethyl-pentan-3 (11) in 31 % Ausbeute.

Analyse:

4,466 mg Subst.:	10,952 mg CO ₂	4,485 mg H ₂ O
C ₈ H ₁₆ O ₂ (144,2)	Ber.: C 66,67	H 11,11
	Gef.: C 66,94	H 11,20

2.2. 5,5'-Dimethoxy-2,2-dimethyl-4-methyl-pentan-3 (12)

Die zweite Fraktion der bei der Synthese von (11) beschriebenen Vakuumdestillation ist das 5,5'-Dimethoxy-2,2-dimethyl-4-methyl-pentan-3 (12). Die Ausbeute beträgt 61,3 g und 33 %.

Analyse:

4,035 mg Subst.:	9,497 mg CO ₂	3,880 mg H ₂ O
C ₁₀ H ₂₀ O ₃ (188,3)	Ber.: C 63,84	H 10,64
	Gef.: C 64,25	H 10,77

2.3. Versuch zur Herstellung von 2,2,8,8-Tetramethyl-nonandion-3,7 (15)

In einem 250 ml Dreihalskolben mit Rührer, Rückflußkühler und Tropftrichter werden unter Feuchtigkeitsausschluß 4 g (2/10 Mol) 30 % Natriumamid-Suspension in Benzol auf 6°C gekühlt und unter Rühren 20 g (2/10 Mol) Pinakolon zugetropft. Danach ent-

fernt man das Eisbad und gibt eine Lösung von 28,8 g (2/10 Mol) 11, gelöst in 50 ml Benzol, tropfenweise zur Reaktionsmischung und erhitzt 15 Min. am Rückfluß. Nach dem Erkalten wird die gelbe Paste durch Zugabe von 100 ml Wasser hydrolysiert und 5 Mal mit 50 ml Äther extrahiert. Die Ätherphasen werden über CaCl_2 getrocknet, der Äther abdestilliert und das zurückbleibende Öl, welches zum Teil kristallisiert, ohne weitere Bearbeitung zum 2,6-Di-tert.-butylpyryliumsalz 16 umgesetzt.

Zur Isolierung des 2,2,5,6,6-Pentamethyl-4-heptenon-3 (14) und des 1,3,5-Tri(Trimethylacetyl)cyclohexans (13) werden 10 g des Reaktionsproduktes (insgesamt 33,4 g) in 20 ml Benzol gelöst, auf eine mit Kieselgel gefüllte 70 cm lange und 5 cm breite Chromatographiersäule gebracht und mit Benzol chromatographiert. Es werden Fraktionen von 100 ml aufgefangen. Als erstes Produkt erscheint 14 als farbloses Öl, danach 13, dessen Kristalle jedoch noch geringfügig mit 14 verunreinigt sind und deshalb aus Ligroin umkristallisiert werden. Man erhält 3,4 g 14, $K_p = 102^\circ / 16 \text{ mm}$ und 650 mg 13, sublimiert bei 185° . Die Ausbeuten betragen 56 % und 8,5 %. Durch Zusatz von Essigester zum Eluierungsmittel werden anfangs noch geringe Mengen 13 isoliert, dann hochviskose, gelbe Produkte, deren spektroskopische Daten nicht auf das 1,5-Diketon 15 hindeuten.

2.4. 2,4-Di-tert.-butylpyrylium-tetrafluoroborat (16)

30 g des im obigen Versuch 2.3. erhaltenen Öls werden mit 33 g (1/10 Mol) Triphenylcarbonium-tetrafluoroborat in 60 ml Essigsäure 70 Min. am Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen gießt man die Reaktionslösung zu 1 l Äther und läßt 24 Stunden im Eisschrank stehen. Die ausgefallenen dunkelgrauen Kristalle des 2,6-Di-tert.-butylpyrylium-tetrafluoroborat (16) werden abfiltriert und einmal aus Äthylenchlorid mit Äther umgefällt. Man erhält 2,1 g (3,8 % Ausbeute bezogen auf 11)

grauweiße Nadeln, die bei 181° unter Zersetzung und Braunfärbung schmelzen.

Analyse:

4,083 -14 mg Subst.:	8,330 mg CO ₂	2,770 mg H ₂ O
(C ₁₃ H ₂₁ O)BF ₄ (280,1)	Ber.: C 55,75	H 7,56
	Gef.: C 55,87	H 7,60

2.5. 1,3,5-Tri(Trimethylacetyl)cyclohexan (13)

a) Aus 2,2,6,6-Tetramethyl-4-heptanon-3 (7)

3,36 g (2/10 Mol) 7 und 1,08 g (2/100 Mol) festes Natriummethylat werden in 30 ml frisch destilliertem Dimethylsulfoxid 1 Stunde am Rückfluß erhitzt. Dann extrahiert man die Reaktionsmischung kontinuierlich 3 Stunden lang mit Petroläther 40/60, destilliert den Petroläther ab und erhält ein rotbraunes, übelriechendes Harz. Dieses nimmt man mit wenig Benzol auf und chromatographiert es an neutralem Aluminiumoxid mit Benzol. Die ersten Fraktionen enthalten das 1,3,5-Tri(Trimethylacetyl)cyclohexan (13), das aber noch verunreinigt ist und aus Ligroin umkristallisiert werden muß. Die Ausbeute an weißen Nadeln beträgt dann 105 mg (4,5 %). Sie sublimieren bei 185°C und haben einen Umwandlungspunkt bei 164°C .

Der Versuch verläuft in derselben Weise, wenn man zum Reaktionsgemisch noch 2,0 g (2/100 Mol) Pinakolon hinzugefügt hat.

b) Aus 5-Methoxy-2,2,6,6-tetramethyl-heptanon-3 (6)

Bei Verwendung von 6 statt 7 erhält man 13 mit der gleichen Ausbeute.

c) Aus 2,2-Dimethyl-pentanon-3 (11)

Wiederholt man den Versuch 2.3. ohne Zugabe des Pinakolons, so erhält man nach dem Aufarbeiten 13 in knapp 9 % Ausbeute.

Analyse:

4,049 -9 mg Subst.:	11,121 mg CO ₂	3,900 mg H ₂ O
C ₂₁ H ₃₆ O ₃ (336,5)	Ber.: C 74,95	H 10,79
	Gef.: C 75,12	H 10,80

3.1. 2,2,3-Trimethyl-5-tert.-butyl-2,3-dihydro-furylium-tetrafluoroborat (24)

a) Aus 2,2,6,6-Tetramethyl-4-heptanon-3 (7)

1,86 g (1/100 Mol) 7 werden in 25 ml Äthylenchlorid gelöst und 5 g 50 %ige ätherische Tetrafluoroborsäure einfließen lassen, worauf sich die Lösung tiefrot färbt. Es wird 20 Min. am Rückfluß erhitzt und nach dem Erkalten das Carboxonium-tetrafluoroborat 24 mit Äther ausgefällt. Die Ausbeute an weißen Prismen beträgt 2,02 g (75 %). Sie schmelzen im zugeschmolzenen Röhrchen bei 190°C unter Zersetzung. Zur Reindarstellung lassen sie sich aus Äthylenchlorid mit Äther umfällen.

b) Aus 5-Methoxy-2,2,6,6-tetramethyl-heptanon-3 (6)

Mit der gleichen Ausbeute entsteht 24 aus 6, wenn man unter denselben Bedingungen arbeitet.

c) Aus 2,2,3-Trimethyl-5-tert.-butyl-2,3-dihydrofuran (29)

186 mg (1 mMol) 29 werden in 3 ml Äther gelöst und bei Zimmertemperatur tropfenweise mit 50 %iger ätherischer Tetrafluoroborsäure versetzt, bis keine Festsubstanz mehr ausfällt. Man erhält so in praktisch quantitativer Ausbeute 271 mg 24.

Analyse:

4,147 mg Subst.:	7,839 mg CO ₂	3,039 mg H ₂ O
(C ₁₁ H ₂₁ O)BF ₄ (256,1)	Ber.: C 51,59	H 8,27
	Gef.: C 51,59	H 8,29

3.1.1. 2,2,3-Trimethyl-5-tert.-butyl-2,3-dihydrofuran (29)

Zu 2,74 g (1/100 Mol) Carboxonium-tetrafluoroborat 24 werden unter Rühren 5,4 g (1/100 Mol) 10 %ige Natriummethylat-Lösung zufließen lassen, wobei eine Temperaturerhöhung um 20° eintritt. Nach 3 Stunden Rühren werden 20 ml Äther zugegeben und filtriert. Das Filtrat wird an einem präparativen Gaschromatographen mit einer 2m-Polyglkolsäule 50 000 bei 180°C chromatographiert, und man erhält 355 mg Dihydrofuran 29 als farblose Flüssigkeit. Die Ausbeute beträgt 19 %. Bei Anwendung von 1-molarer Kalium-tert.-butylat-Lösung in tert.-Butanol als Base beträgt die Ausbeute nur 14 %.

Analyse:

3,980 mg Subst.:	11,380 mg CO ₂	4,255 mg H ₂ O
C ₁₁ H ₂₀ O (168,3)	Ber.: C 78,51	H 11,98
	Gef.: C 78,02	H 11,98

3.1.2. 2,2,5,6-Tetramethyl-5-heptenon-3 (30)

Man wiederholt Versuch 3.1.1., jedoch erhitzt man nach Zugabe der Base die Reaktionsmischung 15 Min. am Rückfluß, läßt erkalten, gibt 20 ml Äther zu, filtriert und chromatographiert die Lösung unter denselben Bedingungen wie bei Versuch 3.1.1. Man erhält neben 29 noch das 2,2,5,6-Tetramethyl-5-heptenon-3 (30) und das 2,2,5,6-Tetramethyl-6-heptenon-3 (31) nebeneinander als farblose Flüssigkeiten. Aus dem Flächenverhältnis ihres Gaschromatogrammes ist zu entnehmen, daß sie etwa im Verhältnis 9 : 2 : 3 vorliegen.

Analyse der 1. Fraktion:

4,049 mg Subst.:	11,600 mg CO ₂	4,305 mg H ₂ O
C ₁₁ H ₂₀ O (168,3)	Ber.: C 78,51	H 11,98
	Gef.: C 78,19	H 11,90

3.1.3. 2,2,5,6-Tetramethyl-6-heptenon-3 (31)

Analyse:

4,508 mg Subst.:	12,873 mg CO ₂	4,785 mg H ₂ O
C ₁₁ H ₂₀ O (163,3)	Ber.: C 78,51	H 11,98
	Gef.: C 77,96	H 11,85

3.2. 2,2,3-Trimethyl-5-phenyl-2,3-dihydrofurylium-tetrafluoroborat (33)

Der Ansatz von 3,72 g (2/100 Mol) 2,2-Dimethyl-5-phenyl-3-pentenon-5 (32) in 25 ml Äthylenchlorid und 5 g 50 %ige ätherische Tetrafluoroborsäure wird, wie unter 3.1.1. beschrieben, behandelt, und man erhält in 37,4 % Ausbeute 2,05 g phenyl-substituiertes Carboxonium-tetrafluoroborat 33 vom Fp = 123°C.

Analyse:

4,122 mg Subst.:	8,655 mg CO ₂	2,450 mg H ₂ O
(C ₁₃ H ₁₇ O)BF ₄ (276,1)	Ber.: C 56,56	H 6,21
	Gef.: C 57,30	H 6,64

3.3. 2,2,3,3-Tetramethyl-5-tert.-butyl-2,3-dihydrofurylium-tetrafluoroborat (34)

364 mg (2 mMol) 2,2,5,6-Pentamethyl-5-heptenon-3 (14) werden in 10 ml Äthylenchlorid gelöst und mit 2 ml 50%iger ätherischer Tetrafluoroborsäure versetzt. Die Lösung wird 1 Minute aufgekocht, erkalten lassen und das Carboxoniumsalz 34 mit Äther gefällt. Man erhält in 61 % Ausbeute 330 mg weiße, bei 186° unter Zersetzung schmelzende Kristalle, die sich aus Äthylenchlorid durch Zusatz von Äther umfällen lassen.

Analyse:

4,105 mg Subst.:	7,969 mg CO ₂	3,420 mg H ₂ O
(C ₁₂ H ₂₃ O)BF ₄ (270,1)	Ber.: C 53,32	H 8,58
	Gef.: C 52,97	H 8,80

4.1. 2,4,6-Tri-tert.-butylpyridin (35)

In eine Lösung von 1,68 g (1/200 Mol) 2,4,6-Tri-tert.-butylpyrylium-tetrafluoroborat (9) in 50 ml Äthanol wird 1 Stunde lang unter Feuchtigkeitsausschluß ein trockener Strom von Ammoniak eingeleitet und zur gleichen Zeit die Lösung mit Hilfe eines Wasserbades am Rückfluß erhitzt. Danach filtriert man heiß, läßt abkühlen und bringt nach Zugabe von Wasser das Pyridin 35 zum Kristallisieren. Es werden in quantitativer Ausbeute 1,24 g weiße, hygroskopische Kristalle erhalten, die aus Äthanol/Wasser umkristallisiert werden können. Fp = 67°C.

Analyse:

4,074 -12 mg Subst.:	12,249 mg CO ₂	4,295 mg H ₂ O
4,460 mg Subst.:	0,220 ccm N ₂	23,1°C 757 Torr
C ₁₇ H ₂₉ N (247,4)	Ber.: C 82,50 H 11,81 N 5,66	
	Gef.: C 82,30 H 11,80 N 5,62	

2,4,6-Tri-tert.-butylpyridinium-perbromid (36)

494 mg (2 mMol) Pyridin 35 werden in 100 ml Tetrachlorkohlenstoff gelöst und 648 mg (4 mMol) Brom bei Zimmertemperatur unter Rühren zugetropft. Nach 5stündigem Stehen an der Luft werden die ausgefallenen gelben Kristalle abfiltriert und aus Äthylenchlorid durch Zusatz von Äther umgefällt. Man erhält in 63 % Ausbeute 420 mg gelbe, im geschlossenen Röhrchen bei 196° schmelzende Prismen.

Analyse:

4,075 mg Subst.:	6,300 mg CO ₂	2,315 mg H ₂ O
3,697 mg Subst.:	0,092 ccm N ₂	21,5°C 745 Torr
C ₁₇ H ₃₀ NBr ₃ (488,2)	Ber.: C 41,83 H 6,19 N 2,85	
	Gef.: C 42,19 H 6,35 N 2,83	

4.2. 2,4,6-Tri-tert.-butylphosphorin (37)

Eine Lösung von 3,36 g (1/100 Mol) 2,4,6-Tri-tert.-butylpyryliumsalz 9 und 1,2 g (1/100 Mol) kristallines Trimethylolphosphin in 10 ml Pyridin wird 2 Stunden am Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten versetzt man solange mit Wasser, bis die einsetzende Trübung beim Umschütteln nicht mehr verschwindet. Dann wird durch Zugabe von wenig Methanol das 2,4,6-Tri-tert.-butylphosphorin (37) zur Kristallisation gebracht. Die weißen, sternchenförmigen Kristalle werden nach Filtration aus Methanol/Wasser umkristallisiert. Fp = 88°, Ausbeute: 990 mg; 37 % der Theorie.

Analyse:

3,861 mg Subst.:	10,912 mg CO ₂	3,940 mg H ₂ O
C ₁₇ H ₂₉ P (264,5)	Ber.: C 77,22	H 11,05
	Gef.: C 77,02	H 11,70

4.3. 3,5-Di-tert.-butyl-furan-2-yl-tert.-butylketon (38)

3,36 g (1/100 Mol) Pyryliumsalz 9 werden in 30 ml Äthanol gelöst, unter Rühren mit 20 ml 30 %iger wässrigem Wasserstoffperoxid vereinigt, 10 Minuten am Rückfluß erhitzt und das Lösungsmittel abdestilliert. Die ausfallende weiße Substanz kristallisiert man 2 bis 3 Mal aus Äthanol/Wasser um und erhält 790 mg bei 74°C schmelzende weiße Blättchen. Ausbeute: 30 %.

Analyse:

4,093 mg Subst.:	11,582 mg CO ₂	3,860 mg H ₂ O
C ₁₇ H ₂₈ O ₂ (264,4)	Ber.: C 77,23	H 10,66
	Gef.: C 77,24	H 10,56

4.4. 2,4,6-Tri-tert.-butyl-2-methoxy- α -pyran (39)

Zu einer Mischung aus 3,36 g (1/100 Mol) Pyryliumsalz 9 und 30 ml Äther wird unter Rühren 5,4 g (1/100 Mol) 10 % Natrium-methylat in Methanol zugetropft, nach weiterem zweistündigem Rühren filtriert, über CaCl_2 getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Das gelbe Öl destilliert man anschließend unter vermindertem Druck. Das α -Pyran geht bei $121,5^\circ\text{C}$ und 11 mm Druck als schwach gelblich gefärbtes Öl über. Man erhält 2,1 g, die Ausbeute beträgt 75 %.

Obwohl die Struktur des α -Pyrans 39 aus dem NMR-Spektrum hervorgeht, liefert die C,H-Analyse keine befriedigenden Resultate.

4.5. Di(2,4,6-Tri-tert.-butyl- α -pyranyl)äther (41)

Die Mischung aus 3,36 g (1/100 Mol) Pyryliumsalz 9, 10 ml (1/100 Mol) Kaliumtert.-butylat-Lösung in tert.-Butanol und 30 ml Äther wird 1 Stunde gerührt. Anschließend gibt man 100 ml Wasser hinzu, wäscht die Ätherphase einmal mit Wasser, trocknet über CaCl_2 und destilliert den Äther ab. Das zurückbleibende Öl kristallisiert auf Zusatz von Spuren Methanol. Nach Umkristallisation aus Aceton erhält man 850 mg weiße, bei 172°C schmelzende Kristalle. Die Ausbeute beträgt 76 %.

Analyse:

4,253 mg Subst.:	12,372 mg CO_2	4,280 mg H_2O
$\text{C}_{34}\text{H}_{58}\text{O}_3$ (514,8)	Ber.: C 79,32	H 11,36
	Gef.: C 79,38	H 11,23

4.6. 2,4,6-Tri-tert.-butyl-2-methyl- α -pyran (42)

Zur Aufschlämmung von 3,36 g Pyryliumsalz 9 in absolutiertem Tetrahydrofuran wird die doppelte molare Menge Methylmagnesiumbromid im Äther zugetropft, wobei sich unter Erwärmung der Kolbeninhalt anfangs tiefblau, dann rot und schließlich gelb färbt. Nach 1/2 Stunde Rühren bei Zimmertemperatur gibt man

100 ml Wasser hinzu, trennt die Ätherphase ab und trocknet sie über CaCl_2 . Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterbleibt 42 als gelbes Öl. Es destilliert bei 120°C und 15 mm Druck. Die Ausbeute beträgt 2,12 g (80 %).

Analyse:

4,115 mg Subst.:	12,371 mg CO_2	4,450 mg H_2O
$\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}$ (264,5)	Ber.: C 81,75	H 12,20
	Gef.: C 82,04	H 12,08

4.7. 2,4,6-Tri-tert.-butyl-2-methyl-3-H- α -pyranonium-tetrafluoroborat (45)

264 mg α -Pyran (42) werden in 2 ml Äthylenchlorid gelöst und tropfenweise mit 2 ml 50 %iger ätherischer Tetrafluoroborsäure versetzt. Dann kocht man 2 Min. am Rückfluß, läßt erkalten und gibt 100 ml Äther hinzu. Das ausgefallene Salz wird abfiltriert und durch Umfällen aus Äthylenchlorid mit Äther gereinigt. Die Ausbeute beträgt 325 mg (92 %). Die weißen Prismen schmelzen bei $170-171^\circ\text{C}$.

Analyse:

3,965 mg Subst.:	8,817 mg CO_2	3,360 mg H_2O
$(\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{O})\text{BF}_4$ (352,3)	Ber.: C 61,36	H 9,44
	Gef.: C 60,70	H 9,46

4.8. 2,4,6-Tri-tert.-butyl-4-nitromethyl- γ -pyran (51)

3,36 g (1/100 Mol) Piryliumsalz 9 werden portionsweise in eine siedende Mischung von 5,9 g (1/10 Mol) Nitromethan und 10 ml (1/100 Mol) 1 molare Kalium-tert.-butylat-Lösung in tert.-Butanol eingetragen und 2 1/2 Stunden am Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen werden 100 ml Wasser zugegeben und mit 100 ml Äther ausgeschüttelt. Die Ätherphase wird über CaCl_2 getrocknet und der Äther abdestilliert. Die zurückbleibende Substanz

kristallisiert man aus einem Aceton/Wasser-Gemisch um. Die Ausbeute an blättchenförmigen Kristallen beträgt 2,25 g (73 %); sie schmelzen bei 122° und haben bei 100° einen Umwandlungspunkt.

Analyse:

4,010 mg Subst.:	13,290 mg CO ₂	H 3,600 mg H ₂ O
5,541 mg Subst.:	0,217 ccm N ₂	27,5°C 752 Torr
C ₁₈ H ₃₁ NO ₃ (309,5)	Ber.: C 69,85 H 10,09 N 4,52	
	Gef.: C 70,02 H 10,05 N 4,41	

Versuche zur Umwandlung von 51 in das α -Pyran 52 und das Nitrobenzol 50.

1) Nach 48stündigem Belichten einer Lösung von 197 mg 51 in 150 ml Cyclohexan mit einer Labor-Tauch-UV-Lampe wird das Ausgangsprodukt quantitativ zurückgewonnen.

2) 2,3 g (1/10 Mol) Natrium werden mit 48 ml Diäthylenglykol unter Feuchtigkeitsausschluß reagieren lassen und anschließend 1,97 g γ -Pyran 51 hinzugegeben. Nach 2stündigem Kochen verdünnt man mit 100 ml Wasser und extrahiert mit 200 ml Benzol. Der Benzolauszug wird über CaCl₂ getrocknet und das Benzol abdestilliert. Es hinterbleibt 2,3 g hochviskoses gelbes Öl, dessen NMR-Spektrum keine aromatischen Protonensignale enthält.

4.9. 2,2,8,8-Tetramethyl-5-tert.-butyl-4-nonendion-3,7 (54)

1,12 g (2/100 Mol) KOH werden in 15 ml Wasser aufgelöst und die Lösung mit 30 ml Äther überschichtet. Dann gibt man 3,36 g (1/100 Mol) Perylumsalz 9 auf einmal hinzu und läßt eine Stunde bei Zimmertemperatur rühren. Nach Trocknen der Ätherphase mit CaCl₂ wird der Äther abdestilliert, und 54 bleibt als farbloses Öl zurück. Es läßt sich nicht destillieren, da oberhalb 100°C bereits Braunfärbung und Zersetzung eintritt.

Analyse:

4,623 mg Subst.:	12,953 mg CO ₂	4,680 mg H ₂ O
C ₁₇ H ₃₀ O ₂ (266,4)	Ber.: C 76,64	H 11,35
	Gef.: C 76,42	H 11,30

5.1. 2,4,6-Tri-tert.-butyl-2,4-cyclohexadien-1-sek.-phosphonsäure (57)

Eine Lösung von 528 mg (2 mMol) 2,4,6-Tri-tert.-butylphosphorin (37) in 10 ml Aceton vereinigt man mit 10 ml 30 %iger H₂O₂-Lösung. Die sek.-Phosphonsäure 57 fällt sofort als weiße Festsubstanz aus. Sie wird abfiltriert, einmal aus Aceton/Wasser umkristallisiert und über P₂O₅ getrocknet. Die Ausbeute beträgt 520 mg (87 %). Die weißen Prismen schmelzen bei 203° und haben bei 177° einen Umwandlungspunkt.

Analyse:

3,999 mg Subst.:	9,967 mg CO ₂	9,30 mg H ₂ O
C ₁₇ H ₃₁ PO ₂ (298,4)	Ber.: C 68,76	H 10,47
	Gef.: C 68,10	H 10,50

5.2. 2,4,6-Tri-tert.-butyl-2,4-cyclohexadien-1-sek.-phosphonsäure-methylester (58)

Zu 1,49 g (1/200 Mol) sek.-Phosphonsäure 57 in 20 ml Methanol wird unter Eiskühlung eine frisch hergestellte ätherische Lösung von 20 mMol Diazomethan in 50 ml Äther unter Umschwenken des Reaktionsgefäßes portionsweise zugegeben. Dann destilliert man das Lösungsmittel ab und unterwirft das zurückgebliebene Öl (1,7 g) der Chromatographie an Kieselgel mit einem Benzol/Essigester-Gemisch 2 : 1. Man erhält 850 mg (54 %) grobkristallinen sek.-Phosphonsäure-methylester 58 vom Fp = 51°C.

Analyse:

4,055 mg Subst.:	10,257 mg CO ₂	3,840 mg H ₂ O
C ₁₈ H ₃₃ O ₂ P (312,4)	Ber.: C 69,20	H 10,65
	Gef.: C 69,04	H 10,60

5.3. 2,4,6-Tri-tert.-butyl-4-hydroxy-2,5-cyclohexadien-1-sek.-phosphonsäure (62)

Zu einer Mischung von 1 ml konz. HNO_3 , 1 ml konz. H_2SO_4 und 2 ml Essigsäure tropft man bei 0°C eine Lösung von 1,32 (5/100 Mol) Phosphorin 37 in 15 ml Essigsäure. Man verdünnt mit 200 ml Wasser und gibt solange gesättigte NaHCO_3 -Lösung hinzu, bis kein CO_2 mehr entwickelt wird. Dann schüttelt man mit Äther aus, trennt die Ätherphase ab und erhält daraus nach dem Trocknen mit CaCl_2 und Abdestillieren des Äthers 160 mg (11 %) sek.-Phosphonsäure 57.

Die wässrige Phase wird mit konz. Salzsäure auf $\text{pH} = 1$ gebracht und ausgeäthert. Nach dem Trocknen der vereinigten Ätherphasen und dem Einengen wird ein gelbes Öl erhalten, welches beim Stehen langsam kristallisiert. Durch Umkristallisation aus Äthanol/Wasser werden 360 mg (25 %) Kristalle erhalten, die nach Trocknen über Phosphorpentoxid bei 167°C schmelzen.

Analyse:

4,045 mg Subst.:		9,331 mg CO_2	3,740 mg H_2O
$\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{O}_3\text{P} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (332,4)	Ber.:	C 61,42	H 10,00
$\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{O}_3\text{P}$ (314,4)	Ber.:	C 64,94	H 9,94
	Gef.:	C 62,95	H 10,32

5.4. 2,4,6-Tri-tert.-butyl-4-hydroxy-2,5-cyclohexadien-1-sek.-phosphonsäuremethylester (63)

1,66 g (1/100 Mol) sek.-Phosphonsäure 62 werden in 50 ml Methanol gelöst und unter Eiskühlung und laufendem Umschwenken des Reaktionsgefäßes allmählich mit einer frisch hergestellten Lösung von 20 mMol Diazomethan in 50 ml Äther vereinigt. Man läßt 2 Stunden stehen und destilliert dann das Lösungsmittel ab. Zurück bleiben 112 mg (68 %) weiße Nadeln, deren Dünnschichtchromatogramm zeigt, daß es sich um die Mischung zweier Substanzen handelt.

Zur präparativen Trennung chromatographiert man das Produkt an Kieselgel mit einem Benzol/Methanol-Gemisch 7 : 1. Die schneller laufende Fraktion ist die Form I, ihr folgt die Form II. Beides sind weiße Nadeln, die ab 155°C sublimieren. Im zugeschmolzenen Röhrchen schmilzt Form I bei 274°, Form II bei 288° unter Zersetzung.

Analyse^x

Form I	:	334,8	-5,7	Substanz		
		$C_{18}H_{33}O_3P$	(328,5)	Ber.: C 65,82	H 10,13	
				Gef.: C 65,73	H 9,73	

Form II	:	269,3	-6,2	Substanz		
		$C_{18}H_{33}O_3P$	(328,5)	Ber.: C 65,82	H 10,13	
				Gef.: C 65,30	H 10,08	

5.5. Bromierung des 2,4,6-Tri-tert.-butylphosphorins (37)

In einer Oxoniumfritte wird unter Durchleiten von Reinst-Stickstoff zu einer Lösung von 264 mg (1 mMol) Phosphorin 37 in 25 ml Tetrachlorkohlenstoff eine Lösung von 160 mg (1 mMol) Brom in 5 ml Tetrachlorkohlenstoff zugetropft, wobei sich die Reaktionsmischung rot und schließlich tiefweinrot färbt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels hinterbleibt ein tiefrot gefärbtes Öl, das weder durch Abkühlen noch durch Zusatz anderer Lösungsmittel kristallisiert.

Bei Zugabe von Wasser verschwindet die Färbung und es entweicht HBr. Nach Behandeln mit Methanol kristallisieren 140 mg sek.-Phosphonsäure 57. Ausbeute: 47 %.

Wird die Bromierung des Phosphorins 37 in Tetrachlorkohlenstoff weiter fortgesetzt, so ist nach Zusatz von 3/2 Mol Brom eine tief gelbe Festsubstanz ausgefallen. Man gibt 20 ml Petroläther 40/60 hinzu, filtriert unter Stickstoff und wäscht noch 2 Mal mit Petroläther. Dann trocknet man die Substanz im Stickstoffstrom und füllt sie unter Stickstoff ab. Die Ausbeute an Phos-

phorintribromid 68 beträgt 315 mg (62 %). Fp = 130⁰ (Zers.)

Analyse:

$C_{17}H_{29}PBr_3$	(504,1)	Ber.: C 40,50	H 5,83	Br 47,56
		Gef.: C 40,09	H 5,50	Br 47,77

Umsetzung mit Methylmagnesiumjodid:

Die Lösung von 4 mMol Methylmagnesiumjodid in 10 ml Äther wird tropfenweise auf 504 mg (1 mMol) Phosphorintribromid 68 unter N₂ einwirken lassen. Die Festsubstanz löst sich auf; die Reaktionsmischung färbt sich grün, dann hellbraun. Nach beendeter Reaktion werden 30 ml Wasser zugegeben, mit 100 ml Äther ausgeschüttelt, die Ätherphase mit CaCl₂ getrocknet und nach dem Abdestillieren des Äthers 135 mg Phosphorin gewonnen.

Ausbeute: 51 %.

Umsetzung mit rotem Phosphor:

Eine Mischung aus 504 mg (1 mMol) 68, 310 mg (10 mMol) rotem Phosphor und 3 ml über basischem Aluminiumoxid getrocknetem Chloroform wird 5 Min. unter N₂ bei siedendem Chloroform am Rückfluß erhitzt. Danach gibt man 10 ml Benzol hinzu, filtriert und destilliert das Lösungsmittel ab. Man erhält nach dem Umkristallisieren aus Methanol/Wasser 120 mg Phosphorin.

Ausbeute: 50 %.

Hydrolyse:

504 mg (1 mMol) 68 werden in 10 ml Äthylenchlorid gelöst und 5 Stunden an der Luft stehen gelassen. Unter langsamer HBr-Entwicklung färbt sich die Lösung gelb und durch Zusatz von Äther fallen 220 mg gelbe Nadeln des 2,4,6-Tri-tert.-butylpyrylium-perbromids (69) aus. Fp = 209⁰C (unscharf). Ausbeute: 46 %.

Analyse:

4,017 mg Subst.:	6,147 mg CO ₂	2,145 mg H ₂ O	
C ₁₇ H ₂₉ OBr ₃ (489,2)	Ber.: C 41,74	H 5,98	Br 49,02
	Gef.: C 41,77	H 5,98	Br 47,98

Reaktion der sek.-Phosphonsäure 57 mit Brom:

Eine Lösung von 596 mg (2 mMol) 57 in 30 ml Tetrachlorkohlenstoff wird mit 640 mg (8 mMol) Brom vereinigt, 10 Min. aufgekocht und mehrere Tage stehen gelassen. Die ausgefallenen Kristalle filtriert man ab und fällt sie aus Äthylenchlorid mit Äther um. Ausbeute 205 mg (21 %) 2,4,6-Tri-tert.-butylpyrylium-perbromid (69).

5.6. 2,4,6-Tri-tert.-butyl-4-chlor-2,5-cyclohexadien-1-sek.-phosphonsäurechlorid (72)

Durch eine Lösung von 528 mg (2 mMol) Phosphorin 37 wird unter N₂ ein über konz. H₂SO₄ getrockneter Chlorstrom geleitet, bis kein Chlor mehr absorbiert wird. Dann kühlt man mit einem Eisbad und saugt das Lösungsmittel unter N₂ ab. Zurück bleiben weiße, schwach gelbliche Kristalle, die an der Luft anfangs etwas HCl entwickeln. Fp = 77 - 78,5°C. Die Ausbeute beträgt 185 mg (52 %).

Analyse:

C ₁₇ H ₂₉ POCl ₂ (351,3)	Ber.: C 58,13	H 8,32	Cl 20,19
	Gef.: C 58,43	H 7,97	Cl 20,17

Reaktion mit 10 % Natriummethylatlösung in Methanol:

Der Versuch 5.6. wird wiederholt. Nach beendetem Einleiten von Chlor tropft man 1,08 g (2 mMol) 10 %ige Natriummethylat-Lösung in Methanol zu, läßt 1 Stunde rühren und filtriert. Nach

dem Abdestillieren der Lösungsmittel kristallisiert das zurückbleibende Öl. Man kristallisiert aus Ligroin um und erhält 450 mg sek.-Phosphonsäuremethylester (63).

Ausbeute: 69 %.

Literaturverzeichnis

- 1) K.Dimroth u. P.Hoffmann, Chem.Ber. 99,1325 (1966)
 - 2) G.Märkl, Angew.Chem. 78,907 (1966)
 - 3) K.Dimroth, N.Greif, W.Städe u. F.W.Steuber, Angew.Chem. 79, 725 (1967)
 - 4) K.Dimroth u. K.H.Wolf, Newer Methods of Preparative Organic Chemistry 3 357 (1964)
 - 5) K.Vogel, Dissertation, Marburg 1966
 - 6) Houben-Weyl, VII, 1, S.68 (1954)
 - 7) R.T.Conley, Infrared Spectroscopy (1966)
 - 8) D.A. Mc Caulay, A.P.Lien, P.J.Launer, J.Amer. chem. Soc. 76,2354 (1954)
 - 9) M.Barfield u. D.M.Grant, Advances in Magnetic Resonance 1, 149 (1965)
 - 10) A.T.Balaban, G.D.Mateescu, M.Elian, Tetrahedron 18,1083 (1962)
 - 11) P.D.Barlett, M.Roha, R.M.Stiles, J.Amer. chem. Soc. 76, 2349 (1954)
 - 12) J.A.Pople, W.G.Schneider, H.J.Bernstein, High-resolution Nuclear Magnetic Resonance, 397 (1959)
 - 13) R.U.Lemieux, R.K.Kullnig, H.J.Bernstein, W.G.Schneider, J.Amer. chem. Soc. 80,6098 (1958)
 - 14) K.Dimroth u. W.Mach, Angew.Chem. 80,490 (1968)
 - 15) D.M.Brouwer, Tetrahedron Letters 4,453 (1968)
 - 16) W.Michel, Dissertation, Marburg 1961
 - 17) H.R.Ward u. P.D.Sherman jr., J.Amer. chem. Soc. 89,4222 (1967)
 - 18) S.Oae, J.Amer. chem. Soc. 78,4030 (1956)
 - 19) A.T.Balaban u. C.D.Nenitzescu, Chem.Ber. 93,599 (1960)
 - 20) J.T.Pinhey, Tetrahedron Letters 4,275 (1963)
 - 21) K.Dimroth, G.Bräuninger u. G.Neubauer, Chem.Ber. 90,1634 (1957)
- K.Dimroth, G.Neubauer, H.Möllenkamp u. G.Oosterloo, Chem. Ber. 90,1668 (1957)

- 22) H.Kroke, Dissertation, Marburg 1962
- 23) K.Dimroth, K.Vogel, W.Mach u. U.Schoeler, Angew.Chem. 80, 359 (1968)
- 24) H.Weitkamp, F.Korte, Z.Anal.Chem. 204,245 (1964)
- 25) W.M.Daniewski, M.Gordon, C.E.Griffin, J.Org.Chem. 31,2083 (1966)
- 26) C.C.Price, T.Parasaran, T.V.Lakshminarayan, J.Amer. chem. Soc. 88,1034 (1966)
- 27) E.W.Garbisch, D.B.Patterson, J.Amer. chem. Soc. 85,3228 (1963)

Meinem verehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr. K. Dimroth,

unter dessen Anleitung die vorliegende Arbeit
entstand, danke ich sehr herzlich für seine
wertvollen Ratschläge und die stets großzügige
Förderung und Unterstützung.

Lebenslauf

Am 18. August 1939 wurde ich als Sohn des Kaufmannes Rudolf Mach und seiner Ehefrau Elisabeth, geb. Jericka, in Königinhof a.d. Elbe geboren.

1945 besuchte ich die Volksschule in Gaberndorf/Kr. Weimar, von 1946 bis 1949 die Volksschule in Nieder-Gemünden/Kr. Alsfeld. Von 1949 bis 1952 war ich Schüler des Realgymnasiums in Grünberg/Oberhessen, danach der Goetheschule in Kassel, wo ich am 7. März 1959 die Reifeprüfung ablegte.

Nach dem 18monatigen Wehrdienst begann ich im Herbst 1960 das Studium der Chemie an der Philipps-Universität in Marburg. Dort bestand ich am 7./8. Mai 1963 die Diplomchemiker-Vorprüfung und am 17. Dezember 1965 die Diplomchemiker-Hauptprüfung. Zwischendurch studierte ich im Wintersemester 1963/64 an der Universität Wien. Meine Diplomarbeit mit dem Thema: "Versuche zur Herstellung aromatischer Peroxyde" fertigte ich in der Zeit von Januar bis Dezember 1966 unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. K. Dimroth im Chemischen Institut der Universität Marburg an. Seit Januar 1967 arbeitete ich unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. K. Dimroth an der vorliegenden Dissertation.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren und Dozenten:

Balli, Ballczo, Dimroth, Kirmse, H.Kuhn, Mahr, Musso, Pfeil, Schlögl, Schmid, Schmidt, Schultheis, Walcher, Wessely, Winkler, Witt, Wolter.

